

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Biološki odsjek

Jelena Radošević

**Raspoloživost fosfora u gnojivima
nastalim različitim načinima obrade
aktivnog mulja**

Diplomski rad

Zagreb, 2013.

Ovaj rad, izrađen u *Istraživačkom centru za upravljanje otpadom i resursima Tehničkog sveučilišta u Beču* pod vodstvom prof. dr. techn. Helmuta Rechbergera i napisan pod vodstvom prof. dr. sc. Jasne Hrenović, izv. prof. na *Biološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu*, predan je na ocjenu *Biološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu* radi stjecanja zvanja diplomiranog inženjera biologije (smjer: ekologija).

Željela bih se zahvaliti prof. dr. techn. Helmutu Rechbergeru što mi je omogućio da svoju praksu na *Tehničkom sveučilištu u Beču* odradim na projektu SUSAN koji me osobno zanimao. Hvala na susretljivosti i usmjeravanju.

Puno hvala kolegama dipl. ing. Jeanette Klonk i dipl. ing. Oliveru Cenčiću na pomoći tijekom izrade rada kao i cijelom *Istraživačkom centru* koji me tako toplo ugostio.

Hvala puno mojoj mentorici prof. dr. sc. Jasni Hrenović na brojnim savjetima u vezi pisanja diplomskog rada i polaganja diplomskog ispita, hvala na susretljivosti, brizi, praktičnosti i optimizmu.

Hvala dipl. novinarki Branki Ilakovac iz *Agencije za zaštitu okoliša* i voditelju *Sektora zaštite voda Hrvatskih voda* Stjepanu Kamberu na informacijama vezanim uz gospodarenje otpadnim vodama i aktivnim muljem u Hrvatskoj.

Posebno zahvaljujem mom dragom prijatelju Siniši Miličiću na uistinu razbistrijućim savjetima.

Naposljetku, najljepša hvala mojoj majci, na velikoj pomoći i podršci.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Biološki odsjek

Diplomski rad

RASPOLOŽIVOST FOSFORA U GNOJIVIMA NASTALIM RAZLIČITIM NAČINIMA OBRADJE AKTIVNOG MULJA

Jelena Radošević

U ovom istraživanju proučavao se aktivni mulj u ulozi fosfornog gnojiva. Istraživala su se tri različita načina postupanja s aktivnim muljem prije njegova korištenja u poljoprivredi: direktno nanošenje stabiliziranog aktivnog mulja na poljoprivrednu površinu, njegovo spaljivanje i SUSAN-tehnologija. Rezultat svake spomenute obrade aktivnog mulja jest poseban tip gnojiva. Međusobno se razlikuju po kemijskim spojevima fosfora i njegovoj raspoloživosti poljoprivrednim biljkama te količini organskih otrova i toksičnih teških metala. Spaljivanjem se uklanjaju organski otrovi iz aktivnog mulja, a SUSAN-tehnologijom i velika količina teških metala. Ispitivala se raspoloživost fosfora iz navedenih gnojiva putem analize toka fosfora kroz tri načina postupanja s aktivnim muljem. Željela se ispitati isplativost SUSAN-tehnologije. Pepeo nastao spaljivanjem aktivnog mulja ne sadrži dovoljno raspoloživog fosfora i stoga nije prikladno gnojivo. Raspoloživost fosfora iz SUSAN-gnojiva nije značajno manja od raspoloživosti fosfora iz stabiliziranog aktivnog mulja bez obzira na brojne tehnološke korake potrebne da bi se proizvelo SUSAN-gnojivo pri kojima se moglo izgubiti puno fosfora. Stoga se SUSAN-gnojivo, koje ne sadrži organske otrove niti značajnu količinu toksičnih teških metala, ali sadrži dovoljno raspoloživog fosfora, deklarira isplativim.

(48 stranica, 26 slika, 3 tablice, 39 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj biološkoj knjižnici.

Ključne riječi: analiza toka tvari, apsorpcija hraniva, monospaljivanje, termokemijski proces, teški metali

Voditelj: dr. sc. Jasna Hrenović, izv. prof.

Ocjenitelji: dr. sc. Jasna Hrenović, izv. prof.
dr. sc. Antun Alegro, doc.
dr. sc. Zlatko Mihaljević, izv. prof.
dr. sc. Martina Šeruga Musić, doc.

Rad prihvaćen: 11. rujna 2013.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Biology

Graduation Thesis

BIOAVAILABILITY OF PHOSPHORUS IN FERTILIZERS PRODUCED BY DIFFERENT SEWAGE SLUDGE TREATMENT OPTIONS

Jelena Radošević

In this research sewage sludge as a phosphorus fertilizer was studied. Three different ways of processing sewage sludge prior to its use in agriculture were investigated: direct application of stabilized sewage sludge on arable fields, sewage sludge incineration and SUSAN technology. The result of each aforementioned treatment of sewage sludge is a unique type of fertilizer. They differ from each other in the chemical compounds of phosphorus present and therefore its bioavailability, as well as the amount of organic toxins and toxic heavy metals. Incineration eliminates organic toxins from sewage sludge and SUSAN technology eliminates most of heavy metals from it as well. Bioavailability of phosphorus in each of the fertilizers was investigated through phosphorus flow analysis in three ways of sewage sludge treatment. The feasibility of SUSAN technology was examined. Ash produced by incineration of sewage sludge does not contain sufficient amount of bioavailable phosphorus and therefore is not an appropriate fertilizer. The bioavailability of phosphorus from SUSAN fertilizer was proved not to be significantly lower than the bioavailability of phosphorus from stabilized sewage sludge regardless of the number of technological steps necessary to produce SUSAN fertilizer in which a lot of phosphorus could be lost. Therefore, the SUSAN fertilizer, which does not contain organic pollutants or significant amount of toxic heavy metals, but does contain sufficient amount of bioavailable phosphorus, was declared feasible.

(48 pages, 26 figures, 3 tables, 39 references, original in: Croatian)

Thesis deposited in the Central Biological Library.

Key words: heavy metals, monoincineration, nutrient absorption, substance flow analysis, thermochemical process

Supervisor: dr. Jasna Hrenović, Assoc. Prof.

Reviewers: dr. sc. Jasna Hrenović, Assoc. Prof.
dr. sc. Antun Alegro, Asst. Prof.
dr. sc. Zlatko Mihaljević, Assoc. Prof.
dr. sc. Martina Šeruga Musić, Asst. Prof.

Thesis accepted: 11th September 2013

Kratice

ATP – adenozin trifosfat

ATT – analiza toka tvari

BAM – njemački Federalni institut za istraživanje i testiranje materijala (od njem.

Bundesanstalt für Materialforschung und prüfung)

EU-15 – 15 zemalja članica Europske unije koje su osnovale i prve pristupile EU

P – fosfor

PAB – fosfat-akumulirajuće bakterije (od engl. *phosphate-accumulating bacteria*)

SNB – nizozemska spalionica aktivnog mulja *Slibverwerking NV Noord-Brabant*

SUSAN – projekt naziva *Održiva i neškodljiva reciklaža aktivnog mulja u svrhu*

iskorištavanja nutrijenata (od engl. *SUstainable and SAfe re-use of municipal sewage sludge for Nutrient recovery*).

TC – koeficijent prijenosa (od engl. *transfer coefficient*)

UPOV – uređaj za pročišćavanje otpadnih voda

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Fosfor u biljkama	1
1.2. Fosfor u tlu	2
1.3. Gnojiva	4
1.4. Izvori fosfora za gnojivo	4
1.5. Aktivni mulj	5
1.6. Proizvodnja aktivnog mulja u EU	6
1.7. Postupanje s aktivnim muljem u EU	6
1.8. Projekt SUSAN	7
1.9. Zadatak i cilj rada	8
2. METODE	9
2.1. Analiza toka tvari	9
2.1.1. STAN-sofver	10
2.1.2. Analiza toka fosfora	14
2.2. Tehnološke metode proizvodnje i obrade aktivnog mulja	15
2.2.1. Proizvodnja aktivnog mulja tijekom pročišćavanja otpadnih voda	15
2.2.2. Osnovna obrada aktivnog mulja	17
2.2.3. Spaljivanje aktivnog mulja	18
2.2.4. SUSAN-tehnologija	21
3. REZULTATI	23
3.1. Fosfor u aktivnom mulju	23
3.2. Fosfor iz stabiliziranog aktivnog mulja u tlu	23
3.3. Fosfor u procesu monospaljivanja aktivnog mulja	25

3.4.	Fosfor u procesima SUSAN-tehnologije.....	29
3.5.	Usporedba raspoloživosti fosfora u gnojivima nastalim različitim načinima obrade aktivnog mulja.....	33
4.	RASPRAVA.....	35
4.1.	Fosfor u aktivnom mulju	35
4.2.	Raspodjela fosfora u tlu.....	37
4.3.	Monospaljivanje i fosfor u letećem pepelu	38
4.4.	Usporedba letećeg i SUSAN-pepela	39
4.5.	SUSAN danas	42
4.6.	Proizvodnja i postupanje s aktivnim muljem u Hrvatskoj	42
5.	ZAKLJUČAK	45
6.	LITERATURA	46

1. UVOD

Svakim danom troše se, često neumjereno i neplanski, ograničeni i teško obnovljivi prirodni resursi. Istovremeno se planet Zemlja zatrpava sve većim količinama otpada čija proizvodnja raste iz godine u godinu. S ciljem smanjenja kako iskorištavanja prirodnih resursa tako i stvaranja tolikih količina otpada razvijaju se nove tehnologije reciklaže upotrebljivih odbačenih tvari i materijala. Jedna od tih tvari jest fosfor. Važan aspekt njegove primjene je intenzivna poljoprivreda koja prehranjuje velik broj ljudi na Zemlji.

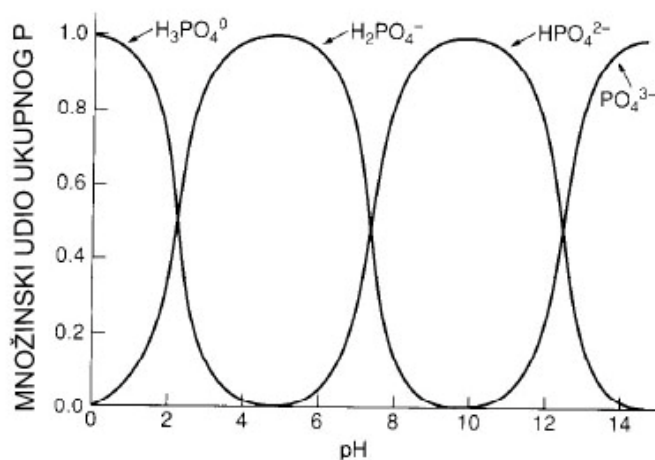
1.1. Fosfor u biljkama

Kemijski element fosfor nužan je za normalan rast i razvoj biljke. Sastavni je dio nukleotida i nukleinskih kiselina te šećernih fosfata prisutnih u reakcijama fotosinteze i staničnog disanja (Pevalek-Kozlina, 2003). Adenozin trifosfat (ATP) je glavni neposredni izvor slobodne energije u biološkim sustavima koji egzergone reakcije oksidacije hranjivih tvari povezuje s endergonim reakcijama bitnim za normalno održavanje života biljke (Berg et al., 2002). Važnost fosfora ne očituje se samo u metabolizmu biljke, već i u njenoj strukturi. Fosfor je integralni dio fosfolipida koji izgrađuju membrane (Pevalek-Kozlina, 2003). Anorganski fosfor u biljci sudjeluje u održavanju osmotskog tlaka (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Nježna stabljika, odgođeno sazrijevanje biljke i njen kržljiv rast ukazuju na nedovoljnu opskrbljenost biljke fosforom. Takve biljke između ostalog imaju smanjen udio proteina i vitamina te povišenu koncentraciju amida što čini hranidbenu vrijednost ovakvog poljoprivrednog proizvoda manjom (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Fosfor se pohranjuje u sjemenkama biljaka u obliku soli fitinske kiseline. Odrasle biljke nemaju spremišta fosfora pa ga neprestano crpe isključivo iz vodene faze tla putem korijenja i asimiliraju (Pevalek-Kozlina, 2003). Fosfor raspoloživ biljkama nalazi se u anorganskom anionskom obliku (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}). Na jačinu naboja

raspoloživih aniona značajno utječe pH tla (Slika 1) (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

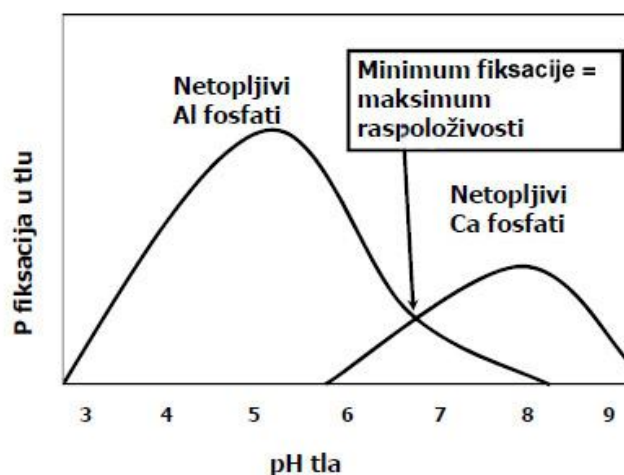


Slika 1: Utjecaj pH tla na raspoloživ oblik fosfora u tlu
(Vukadinović i Vukadinović, 2011).

1.2. Fosfor u tlu

Fosfor koji se nalazi u tlu oko biljke dio je raznolikih organskih i anorganskih spojeva. Anorganski fosfor u tlu posljedica je raspada fosfatnih stijena (Vukadinović i Vukadinović, 2011) pod utjecajem oborina, vjetra, promjena temperature i različitih kiselina koje izlučuju biljke. Organski fosfor tla produkt je razgradnje ostataka živih organizama (Pevalek-Kozlina, 2003) te kemosinteze mikroorganizama tla.

U tlu prevladavaju anorganski spojevi fosfora. Kisela tla obiluju fosfatima aluminija i željeza ($\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$), a u alkalnoj sredini nalaze se kalcijevi fosfati (kloro-, fluoro- i hidroksiapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})$). Navedeni spojevi pri danom pH nisu topljivi u vodi niti u slabim kiselinama. Zbog toga je fosfor u njima teško dostupan biljkama. Formaciji kalcijevih,



Slika 2: Topljivost fosfata u tlu
(Vukadinović i Vukadinović, 2011).

aluminijevih i željezovih fosfata najmanje odgovara pH između 6 i 7.5 pa upravo pri tom pH postoji najviše biljci raspoloživog fosfora (Slika 2).

Važni za ishranu bilja su heterogeni spojevi s fosforom topljivi u slabim kiselinama (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Naime, korijen biljke luči vodikove ione i organske kiseline u kojima se otapaju spomenuti spojevi. Tako mobiliziran fosfor potom apsorbira biljka (Pevalek-Kozlina, 2003). Vodotopljivi i biljkama najdostupniji fosfati su najmanje zastupljena frakcija fosfora u tlu.

Organski fosfor u tlu čine lako razgradivi fosfolipidi i nukleinske kiseline te stabilni heksafosforni ester inozitola fitin i njegovi derivati (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Kemoorganoheterotrofni mikroorganizmi tla djelomično razlažu ostatke živih organizama i pretvaraju ih u stabilne organske spojeve koji čine humus. Fiziološka skupina bakterija fosfomineralizatora razgrađuje organsku tvar do anorganskog fosfora i drugih jednostavnih anorganskih kemijskih spojeva u procesu koji se naziva mineralizacija. Dio tog fosfora koriste mikroorganizmi za vlastiti život biološki imobilizirajući fosfor. Ostatak anorganskog fosfora apsorbiraju biljke, slije se i procijedi iz tla ili se kemijski fiksira u reakciji s aluminijevim, željezovim i/ili kalcijevim ionima. Fiziološka skupina fosfomobilizirajućih bakterija može lučiti organske (organotrofne bakterije) ili jake anorganske kiseline (na primjer bakterije roda *Thiobacillus*) i tako mobilizirati kemijski fiksiran fosfor do ortofosfata čineći ga raspoloživim biljkama. Mikroorganizmi tla ključni su za kruženje fosfora u prirodi (Stilinović i Hrenović, 2009).

U tekućoj fazi tla nalazi se u prosjeku manje od 1 kg P ha^{-1} . Koncentracija H_2PO_4^- u njoj je otprilike $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Količina fosfora u tekućoj fazi tla je tako mala jer biljke apsorbiraju fosfor puno brže nego što se fosfati otapaju odnosno oslobađaju mineralizacijom (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

1.3. Gnojiva

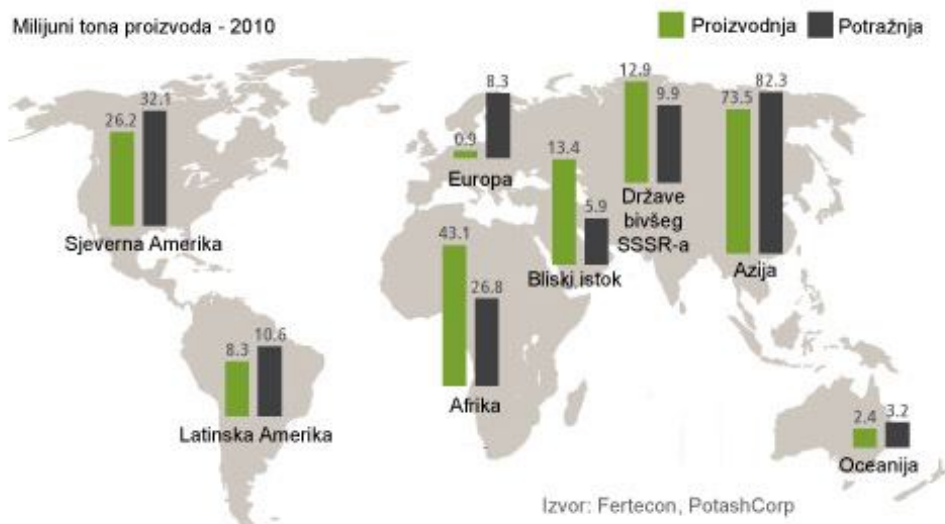
Poljoprivredne površine se gnoje kako bi se pospješio rast i razvoj poljoprivrednih kultura i ostvario zadovoljavajući urod. Drugim riječima, na njih se nanosi materijal koji biljku (dodatno) opskrbljuje s jednim ili više kemijskih elemenata potrebnih za njen pravilan rast i razvoj. Ti elementi nazivaju se hranivima. Najvažnijim od njih smatraju se fosfor, dušik i kalij (Ylinen, 2007).

1.4. Izvori fosfora za gnojivo

Glavni izvor fosfora za proizvodnju mineralnih gnojiva jest fosfatna ruda. Čak 80% fosfora iz fosfatnih stijena koje se eksploatiraju se koristi upravo za proizvodnju gnojiva. Fosfatna ruda osim fosfora sadrži veću količinu kadmija i radioaktivnog urana (Contract, 2004). Najveća ležišta te rude nalaze se u Kini, Maroku, Južnoj Africi, SAD-u i Jordanu (Scholz et al., 2010) (Slika 3). Jedino komercijalno isplativo eksploatirano nalazište fosfatne rude u zapadnoj Europi nalazi se u Finskoj. Potrebe Europe za fosforom mnogo su veće od njene proizvodnje fosfora (Slika 4) (Ylinen, 2007). Kako ne bi bila potpuno ovisna o uvozu EU potiče inicijative usmjerene k pronalasku i iskorištavanju alternativnih izvora fosfora. Jedan od njih je aktivni mulj.



Slika 3: Raspodjela fosfatne rude u svijetu (Scholz et al., 2010).



Slika 4: Proizvodnja i potražnja za fosfatnom rudom u svijetu (PotashCorp, 2011).

1.5. Aktivni mulj

Aktivni mulj je suspenzija živih, aktivnih mikroorganizama, mrtvih stanica, organske i anorganske tvari koja se stvara prilikom procesa pročišćavanja otpadnih voda (Ševaljević i Jašin, 2011). Sadrži hraniva, ali i toksične tvari te patogene. Hraniva koja se nalaze u aktivnom mulju su fosfor, dušik, kalij, kalcij, sumpor i magnezij.

Toksične tvari aktivnog mulja su teški metali i organska zagađivala (European Commission, 2001). Među teškim metalima aktivnog mulja mogu se naći olovo, kadmij, krom, nikal, živa, cink i bakar. Prisutan je i polumetal arsen koji je kancerogen kad je dio organskih spojeva. Toksični organski spojevi u aktivnom mulju su: hormoni, antibiotici, prioni, organokositreni spojevi, nonilfenol i njegovi etoksilati, linearni alkilbenzensulfonati, ftalati, bisfenol A, policiklični mošusni spojevi, adsorbirajući organski halogeni i postojeća organska zagađivala poput poliklornih bifenila, poliklornih dioksina i furana te policikličkih aromatskih ugljikovodika (Rechberger i Klonk, 2007).

Točan sadržaj aktivnog mulja ovisi o porijeklu otpadne vode i sofisticiranosti uređaja za njeno pročišćavanje. Otpadne vode mogu potjecati iz grada, sela ili industrije. U ovom radu proučavale su se komunalne otpadne vode.

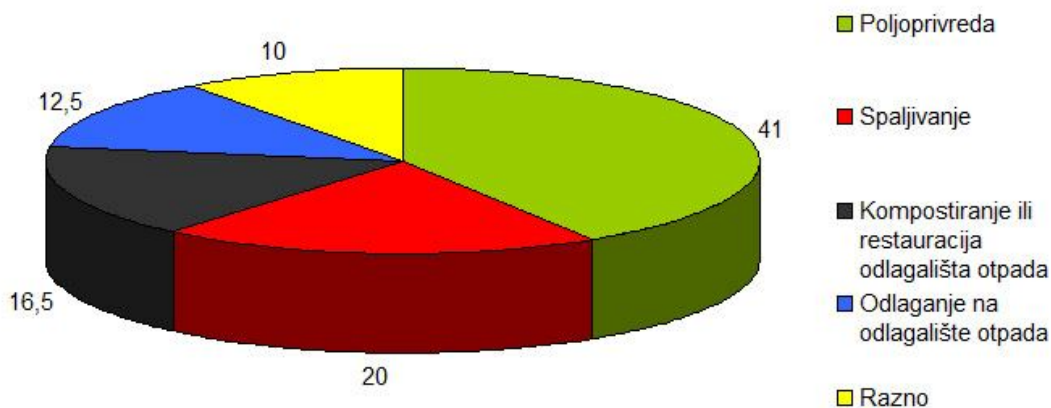
1.6. *Proizvodnja aktivnog mulja u EU*

Godine 2006. je u 15 zemalja članica Europske unije (EU-15) proizvedeno sveukupno otprilike 8 900 000 t suhe tvari aktivnog mulja (Rechberger i Klonk, 2007). Udio fosfora u aktivnom mulju jest prosječno 3.3% (Korving, 2008). To znači da se 2006. u poljoprivredi moglo iskoristiti otprilike 300 000 t fosfora porijeklom iz otpadnih voda (Contract, 2004). Tako se potražnja Europe za fosforom iz fosfatne rude mogla smanjiti i do 47% (Rechberger i Klonk, 2007).

Količina fosfora iz aktivnog mulja dostupna za iskorištavanje u poljoprivredi biti će u budućnosti još veća. Naime, suvremene regulative EU usmjerene na očuvanje zdravlja ljudi i zaštitu okoliša zahtijevaju izgradnju kvalitetnih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) u svakom naselju koje ima više od 2,000 stanovnika. Izgradnju sve više novih UPOV-a prati i stvaranje sve većih količina aktivnog mulja. Kako bi se usporilo popunjavanje odlagališta otpada u EU te iskoristio upotrebljiv sadržaj aktivnog mulja, EU je donijela direktivu kojom obvezuje svoje članice na smanjenje odlaganja biorazgradivog otpada na odlagališta otpada za najmanje 25% u odnosu na 1995. godinu. Time se zemlje članice potiču na osmišljavanje što korisnijih i isplativijih načina upotrebe aktivnog mulja (Stasta et al., 2005).

1.7. *Postupanje s aktivnim muljem u EU*

Pored toga što se odlaže na smetlišta, aktivni mulj se danas koristi kao gnojivo u poljoprivredi i sirovina za proizvodnju građevinskog materijala. Jedan manji dio se upotrebljava kao dodatno gorivo, uz ugljen, u termoelektranama. Vrlo je popularna termalna obrada aktivnog mulja, posebice spaljivanje. Produkt spaljivanja je pepeo koji sadrži teške metale, ali ne i organske otrove. Tako suh i krut jednostavnije se i spretnije transportira te odlaže na odlagalište otpada u odnosu na stabilizirani aktivni mulj. Budući da pepeo zauzima samo 10% volumena aktivnog mulja iz kojeg je nastao (SNB, 24.07.2013.), prakticiranjem spaljivanja aktivnog mulja usporava se popunjavanje odlagališta otpada (Slika 5) (Rechberger i Klonk, 2007).



Slika 5: Postupanje s aktivnim muljem u EU-15 izraženo u % prema podacima iz 2006. (Rechberger i Klonk, 2007).

1.8. Projekt SUSAN

Njemački *Federalni institut za istraživanje i testiranje materijala (Bundesanstalt für Materialforschung und prüfung, BAM)* je 2004. godine došao na ideju kako stvoriti kvalitetno gnojivo iz aktivnog mulja koje neće sadržavati organske otrove ni teške metale opasne za zdravlje ljudi i životinja. Ideja se temelji na tretiranju pepela nastalog spaljivanjem aktivnog mulja klorom pri temperaturi od oko 900°C. Metalni kloridi koji pritom nastaju plinovitog su agregatnog stanja te se lako odvajaju od pepela u kojem zaostaje fosfor. Tijekom ovog termokemijskog procesa fosfor se transformira u oblike raspoložive biljkama. Preostali pepeo je sirovina za proizvodnju gnojiva.

Kako bi se ispitala izvedivost, učinkovitost i isplativost spomenutog procesa BAM je okupio stručnjake u multidisciplinarnom međunarodnom projektu akronima SUSAN (od engl. *SUstainable and SAfe re-use of municipal sewage sludge for Nutrient recovery*). Puno ime projekta u prijevodu na hrvatski jezik glasilo bi *Održiva i neškodljiva reciklaža aktivnog mulja u svrhu iskorištavanja hraniva*. Među partnerima projekta našli su se nizozemska spalionica isključivo aktivnog mulja *Slibverwerking NV Noord-Brabant (SNB)* i *Istraživački centar za upravljanje otpadom i resursima Tehničkog sveučilišta u Beču* (Contract, 2004).

1.9. Zadatak i cilj rada

Ovaj rad je napravljen 2008. godine u sklopu projekta SUSAN. Bavi se primjenom aktivnog mulja kao gnojiva u poljoprivredi. Proučavana su tri različita načina postupanja s aktivnim muljem prije njegova nanošenja na poljoprivrednu površinu:

- direktno nanošenje stabiliziranog aktivnog mulja na poljoprivrednu površinu,
- spaljivanje,
- i SUSAN-tehnologija.

Različitom obradom aktivnog mulja zapravo su dobivena tri različita tipa gnojiva: stabilizirani mulj, pepeo nastao spaljivanjem aktivnog mulja i SUSAN-pepeo.

Zadatak ovog rada bio je napraviti analizu toka fosfora u sustavu koji obuhvaća pročišćavanje otpadnih voda, proizvodnju i obradu aktivnog mulja te procese u ekosustavu poljoprivrednog tla za tri navedena načina postupanja s aktivnim muljem. Količina fosfora koja stiže otpadnim vodama u UPOV bila je u sva tri slučaja ista. Posebna pozornost posvećivala se količini raspoloživog fosfora iz pojedinog tipa proučavanih gnojiva nakon njihove primjene. Vrijednosti raspoloživog fosfora dobivene analizom toka fosfora međusobno su se uspoređivale. Postojala je mogućnost da će primjenom SUSAN-gnojiva u tlu biti mnogo manje fosfora raspoloživog biljkama u odnosu na alternative. Naime, pri svakom koraku tehnološkog procesa uobičajeno dolazi do malih gubitaka sirovina, a proizvodnja SUSAN-gnojiva sastoji od puno koraka.

Cilj ovog rada bio je utvrditi da li SUSAN-tehnologija rezultira značajno manjom količinom raspoloživog fosfora u tlu u odnosu na druga dva načina obrade aktivnog mulja koji se koristi u poljoprivredi. Drugim riječima, željelo se istražiti je li se vrijednosti raspoloživog fosfora iz SUSAN-gnojiva i stabiliziranog aktivnog mulja razlikuju za više od 5% vrijednosti raspoloživog fosfora iz stabiliziranog aktivnog mulja direktno nanesenog na poljoprivrednu površinu. U potvrdnom slučaju SUSAN-tehnologija deklarirala bi se neisplativom.

2. METODE

Poradi utvrđivanja i uspoređivanja vrijednosti raspoloživosti fosfora iz stabiliziranog aktivnog mulja, pepela nastalog spaljivanjem aktivnog mulja i SUSAN-pepela, prikupljeni su podaci iz literature i rezultati masene analize produkata određenih koraka obrade aktivnog mulja od partnera projekta. Ti podaci su se obradili metodom koja se naziva *Analiza toka tvari*.

U ovom poglavlju su također opisani tehnološki procesi proizvodnje i obrade aktivnog mulja s ciljem lakšeg razumijevanja toka fosfora u njima, koji je detaljno opisan u poglavlju *Rezultati*.

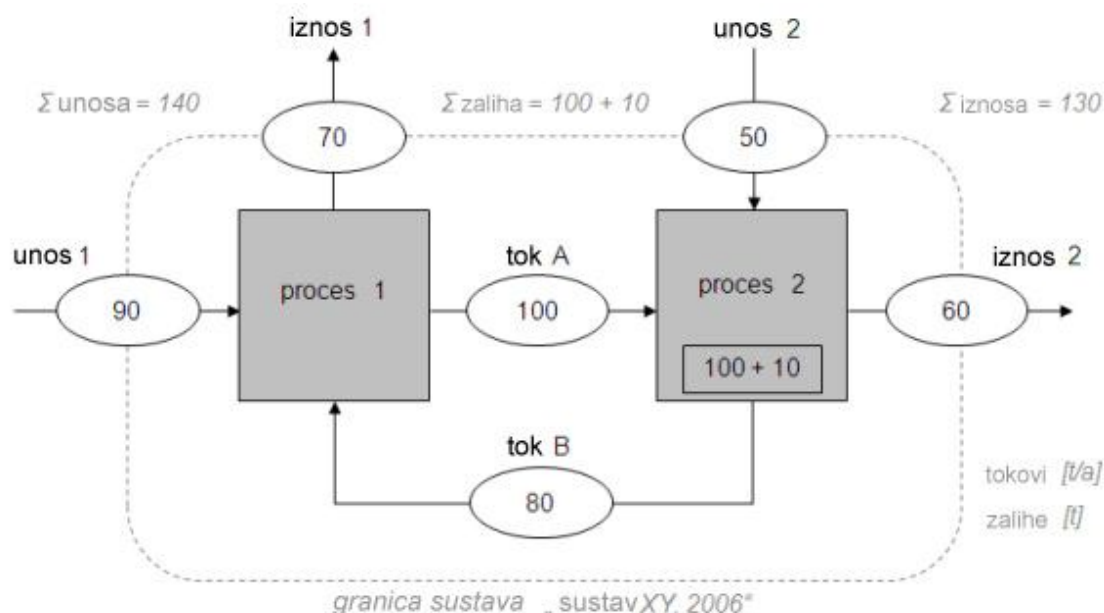
2.1. Analiza toka tvari

Analiza toka tvari (ATT) je, prema Brunneru i Rechbergeru, sistematična procjena toka i gomilanja tvari unutar sustava definiranog u vremenu i prostoru. Radi se o kvalitativnom i kvantitativnom opisu kolanja određene tvari kroz različite procese jednog sustava. Prati se koliko je te tvari ušlo (unos) i izašlo (iznos) iz sustava te kako se ta tvar raspodijelila unutar sustava.

Osnovni elementi ATT-a su sustav, proces i tok. Sustav obuhvaća sve procese u središtu interesa istraživanja i tok tvari između njih. Proces može biti pretvorba, transport ili pohrana proučavane tvari. Jedan proces također može obuhvaćati više postupaka. U tom je slučaju on podsustav. Tok tvari je definiran kao brzina toka mase određene tvari koja ulazi ili izlazi iz procesa i izražava se najčešće u kg s^{-1} i t god^{-1} .

Podaci koji se obrađuju u ATT-u definirani su u prostoru i vremenu. Drugim riječima, oni odražavaju stanje na određenom prostoru (postrojenje, regija) u određenom vremenskom intervalu (sekunda, godina). Ako je sustav na primjer spalionica aktivnog mulja, može se pratiti tok fosfora na prostoru postrojenja u periodu od godine dana.

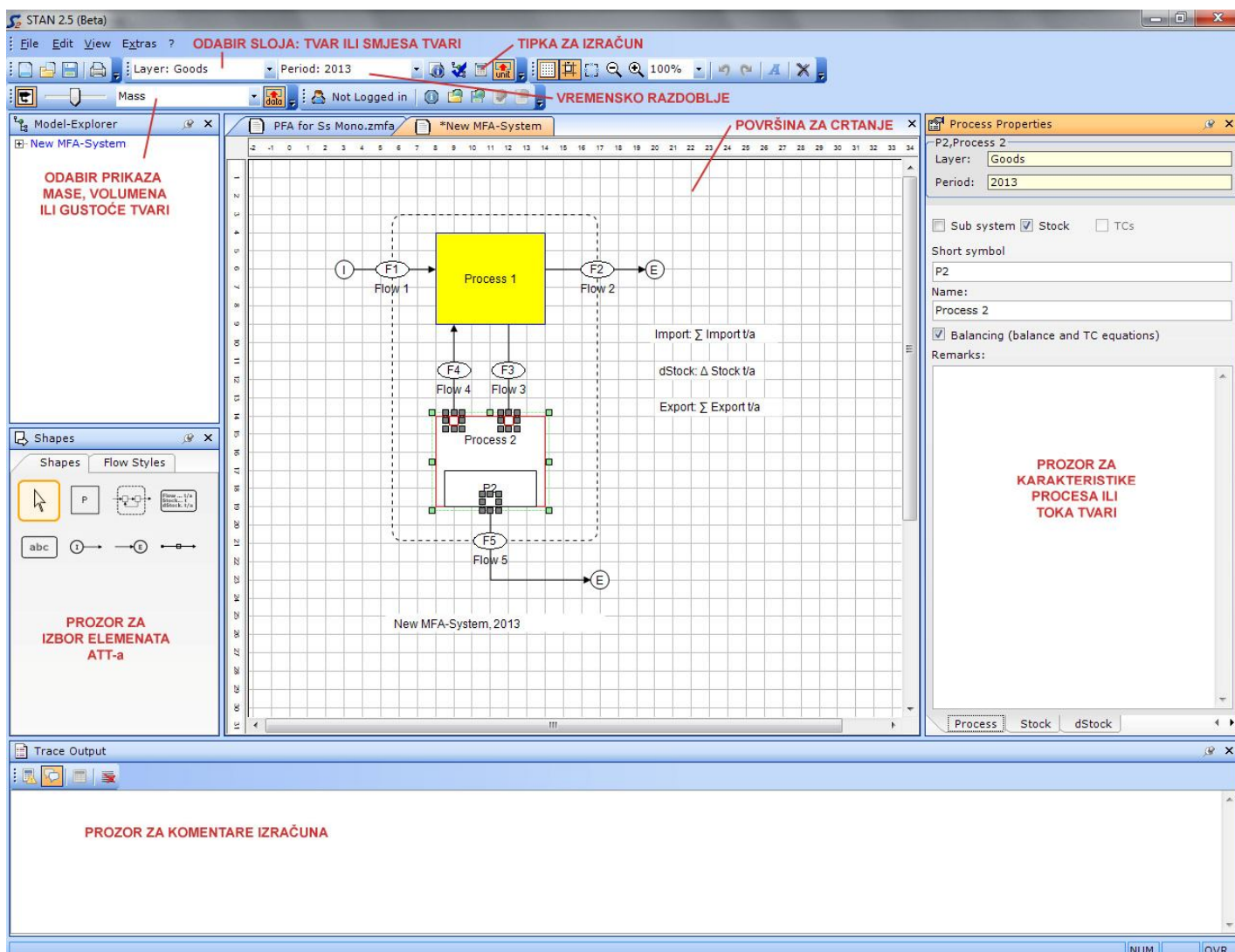
Rezultat ATT-a je dijagram u kojem svaki tok i svaka zaliha imaju svoju vrijednost. Slika 6 je primjer jednog takvog dijagrama za izmišljeni sustav (Stan2web, 27.08.2013.). ATT se u ovom radu provodila se uz pomoć STAN-sofvera.



Slika 6: Shema dijagrama ATT-a (Stan2web, 27.08.2013.).

2.1.1. STAN-sofver

STAN-sofver (Istraživački centar za upravljanje otpadom i resursima Tehničkog sveučilišta u Beču, Austrija) je računalni program specijaliziran za provođenje analize toka tvari i materijala prema austrijskom standardu ÖNorm S 2096 (Analiza toka materijala – Primjena u gospodarenju otpadom). Njegov naziv jest kratica od engl. *subSTance flow ANalysis* što znači analiza toka tvari. STAN omogućuje korisniku jednostavnu izradu preglednog grafičkog prikaza određenog sustava s pripadajućim tokom tvari (Slika 7). Sposoban je izračunati nepoznate ili nemjerljive vrijednosti toka tvari u sustavu kao i uskladiti unesene podatke uzimajući u obzir standardnu nesigurnost podataka.



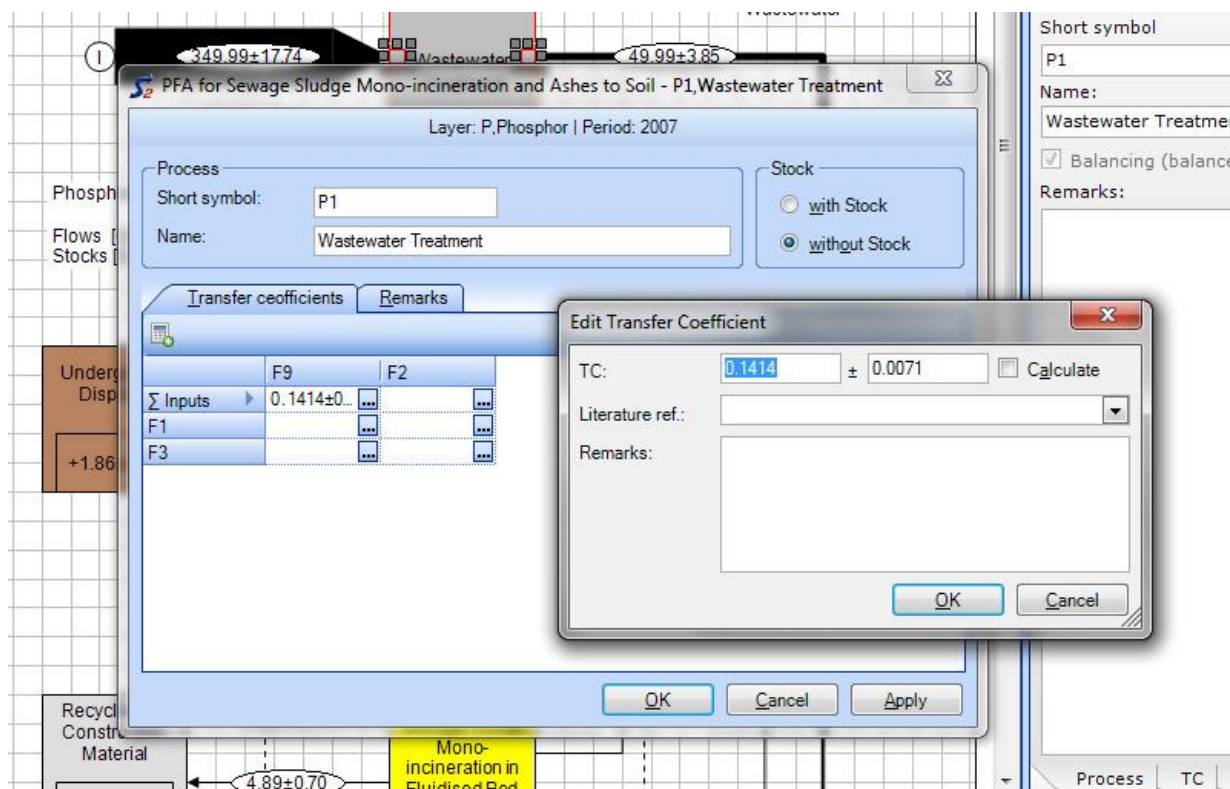
Slika 7: Grafičko sučelje STAN-sofvera s objašnjenjima radne plohe.

U STAN-sofveru granica sustava naznačena je iscrtkanom linijom, procesi su prikazani pravokutnicima, a tokovi tvari strelicama. Ukoliko je nepoznat ili nevažan izvor ili ponor toka tvari, odabire se strelica s krugom na jednom kraju. Ako se u određenom procesu nakupljaju zalihe proučavane tvari, potrebno je to naznačiti u karakteristikama procesa. Potom će njihova kvantitativna vrijednost biti ispisana u pravokutnicima unutar pravokutnika procesa. Kvantitativna vrijednost pojedinog poznatog toka tvari upisuje se u karakteristike toka tvari, a na dijagramu se ispisiuje u ovalu strelice koja označava taj tok. Svi tokovi tvari se mogu prikazati u *Sankey* stilu. Drugim riječima, debljina strelice koja prikazuje tok odgovara vrijednosti mase, volumena ili gustoće tvari koja se iz prethodnog prenosi u sljedeći proces. Proces se može sastojati od više manjih procesa koji nisu vidljivi na ATT dijagramu. U tom

slučaju taj proces obuhvaća podsustav koji se opisuje zasebnim dijagramom. Sustav i podsustav ovisni su jedan o drugom.

Koristeći navedene elemente gradi se grafički prikaz sustava u STAN-sofveru (Slika 7). Jedan te isti dokument izrađen u STAN-sofveru može pratiti tok različitih tvari u istom sustavu, kao i ukupni tok smjese tih tvari. Drugim riječima, može imati više slojeva. Smjesa tvari se u ovom programu naziva robom (engl. *goods*). Roba je na primjer pitka voda, otpad ili aktivni mulj. Tvari su kemijski elementi i kemijski spojevi.

Nakon izgradnje sustava, u program se upisuju poznati podaci. To su između ostalog i koeficijenti prijenosa. Oni se upisuju u prozor poput ovog prikazanog na Slici 8 koji se otvara klikom na proces na koji se odnose.



Slika 8: Prozor za upis koeficijenata prijenosa fosfora u procesu pročišćavanja otpadnih voda.

Koeficijent prijenosa kvantitativno opisuje raspodjelu tvari unutar procesa i njen prienos putem specifičnog izlaznog toka. Suma svih koeficijenata prijenosa svim izlaznim tokovima tvari u jednom procesu mora iznositi 1 uključno s dijelom tvari koji stvara zalihi.

STAN na temelju unesenih koeficijenata prijenosa tvari u određenom procesu sam izračunava ostale vrijednosti te odgovarajuće standardne nesigurnosti podataka. Izračun se temelji na zakonu očuvanja mase i postavci da je suma svih koeficijenata prijenosa određenog procesa jednaka 1. Suma svih unesenih masa tvari mora biti jednaka sumi iznesenih uzimajući u obzir i zalihe tvari u procesu. Masa tvari iznesena iz jednog procesa određenim tokom jednaka je umnošku ukupne mase tvari unesene u taj proces i koeficijentu prijenosa (TC od engl. *transfer coefficient*) te tvari za taj izlazni tok.

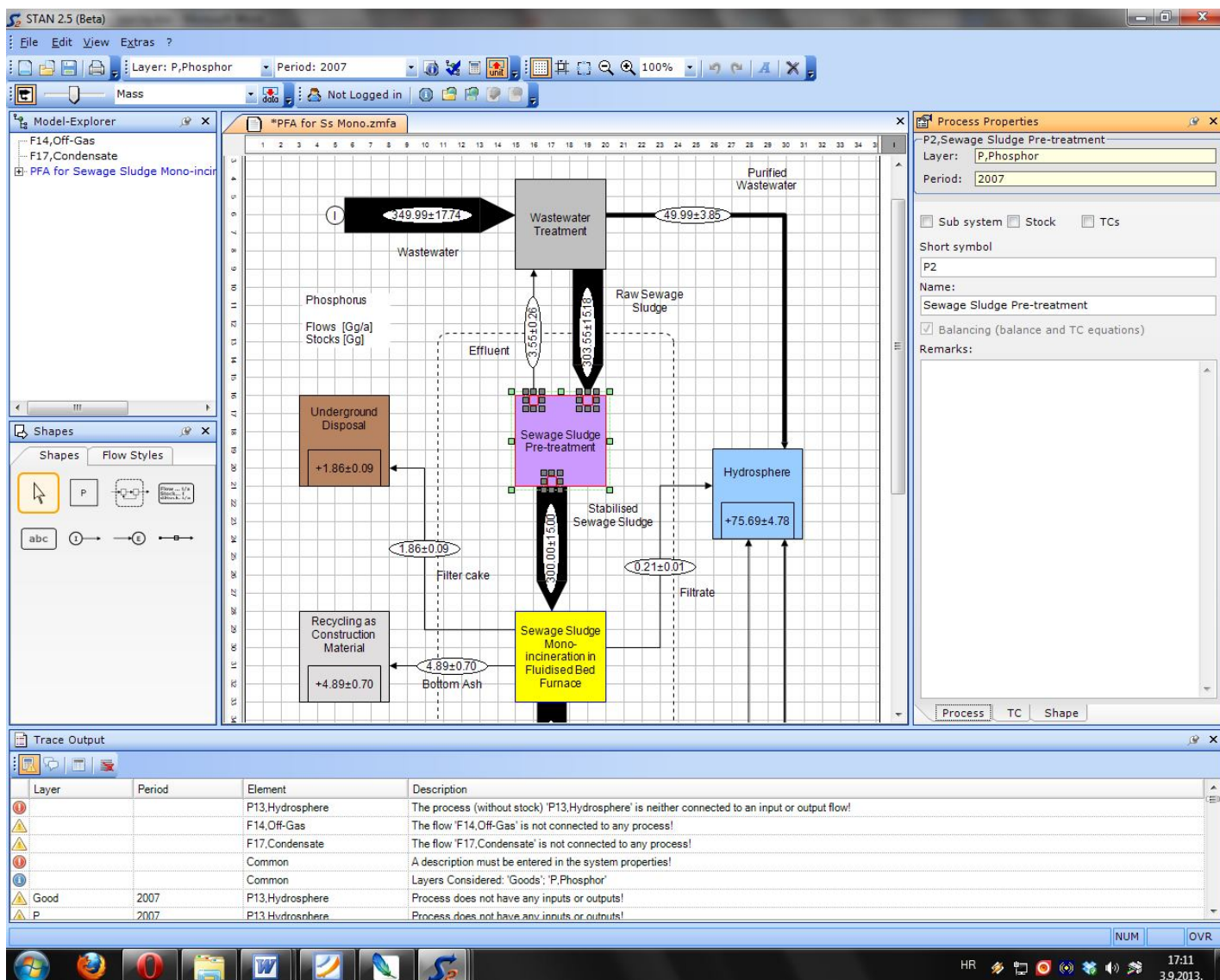
$$\text{iznos 1} = \text{TC1} * \text{suma unosa}$$

$$\text{iznos 2} = \text{TC2} * \text{suma unosa}$$

$$\text{TC1} + \text{TC2} = 1$$

STAN dozvoljava razmatranje nesigurnosti podataka. Pretpostavlja da su nesigurne vrijednosti normalno raspodijeljene. Shodno tome, 95% svih dobivenih podataka vezanih za određenu varijablu može se naći u intervalu $\pm \sigma / n^{1/2}$ od srednje vrijednosti gdje je σ standardna devijacija, a n broj podataka koji se odnose na varijablu. Taj interval naziva se intervalom 95% pouzdanosti. Standardna devijacija je statistički pojam koji označava mjeru raspršenosti uzoraka. Kvocijent standardne devijacije i korijena broja podataka naziva se standardnom nesigurnošću i opisuje devijaciju srednje vrijednosti. U STAN-u se koristi standardna nesigurnost.

Ponekad se u ATT unesu kontradiktorni podaci. STAN-softver sadrži algoritme kojima pokušava uskladiti takve podatke. Osim toga, nakon svakog izračuna STAN u prozor za komentare izbacuje opaske vezane uz provedenu ATT kako bi ju korisnik mogao poboljšati (*Stan2web*, 27.08.2013.). Slika 9 prikazuje grafičko sučelje STAN-a u trenutku nakon što je proveden izračun.



Slika 9: Grafičko sučelje STAN-sofvera nakon izračuna toka fosfora u sustavu koji prati fosfor u procesu spaljivanja aktivnog mulja.

2.1.2. Analiza toka fosfora

U ovom radu analizirao se tok fosfora u tri sustava koja se međusobno razlikuju po načinu obrade aktivnog mulja. Za analizu se koristio STAN-sofver.

Podaci potrebni da bi se provela ATT dobiveni su od partnera projekta ili su pronađeni u dostupnoj literaturi. Koeficijenti prijenosa upisivani su na četiri decimale. Ponekad rezultati mjerenja nisu odgovarali vrijednostima matematičkih izračuna. Prednost se u tim slučajevima davala rezultatima mjerenja i to posebice onog

produkta koji je manje zastupljen. Ravnanje po količinski zastupljenijem produktu dovelo bi u većini slučajeva do neprihvatljivo velikih standardnih nesigurnosti onog manje zastupljenog.

Za svaki od tri proučavana slučaja obrade aktivnog mulja napravljena je analiza toka fosfora u STAN-softveru i to na dva načina. Prvi način neposredno prikazuje koji postotak fosfora dospjelog u uređaje za pročišćavanje otpadnih voda na kraju završi u poljoprivrednim biljkama. Pritom se ne vodi računa o standardnoj nesigurnosti osim u slučajevima gdje je ona direktno u literaturi navedena. Drugi način se oslanja na realnu količinu fosfora koja se iz otpadnih voda godišnje izdvaja u zemljama EU-15 i odgovara na pitanje koliko bi se tog fosfora moglo iskoristiti u poljoprivredi. Godine 2006. u stabiliziranom aktivnom mulju EU-15 bilo je 300 Gg fosfora. Ostavlja se prostor kolebanja te vrijednosti u razmaku od $\pm 5\%$ njene mase odnosno ± 15 Gg fosfora godišnje.

2.2. Tehnološke metode proizvodnje i obrade aktivnog mulja

2.2.1. Proizvodnja aktivnog mulja tijekom pročišćavanja otpadnih voda

Otpadne vode iz kućanstava zajedno s oborinskim vodama s krovova i ulica dolaze putem kanalizacijskih cijevi do UPOV-a. Tu se pročišćuju u nekoliko faza čiji broj ovisi o sofisticiranosti uređaja.

Pri ulasku u UPOV otpadne vode prolaze kroz grube i fine rešetke. Na njima zaostaje krupni otpad. Preostala otpadna voda dolazi u bazene zvane pjeskolov i mastolov (Zagrebačke otpadne vode, 25.08.2013.). U njima se iz nje izdvajaju nataloženi pijesak te masti i ulja koja plutaju na površini. Sprešan krupni otpad, izdvojeni pijesak, masti i ulja odvoze se na odlagalište otpada. Oni nisu dio aktivnog mulja (European Commission, 2001).

Nakon navedenog predtretmana slijedi primarno pročišćavanje otpadnih voda u bazenima koji se nazivaju prethodni taložnici (Zagrebačke otpadne vode, 25.08.2013.). Radi se o uklanjanju suspendiranih čestica iz otpadne vode na temelju fizikalnih procesa kao što su taloženje i isplivavanje. Ako se u bazen upuhuju mjehurići zraka, suspendirane čestice se vežu za njih i s njima isplivavaju na površinu s koje se obiru. Taloženje je češće korištena metoda primarnog



pročišćavanja otpadnih voda. Može se pospješiti dodavanjem kemikalija koje potiču zgrušavanje čestica. Primarnim pročišćavanjem uklanja se između 50 i 70% čestica suspendiranih u otpadnoj vodi. Te čestice čine primarni aktivni mulj (Slika 10) (European Commission, 2001).

Slika 10: Aktivni mulj na površini otpadne vode u PPOV
(Fotografirala Jelena Radošević na prostoru *Centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba* 6. svibnja 2009.).

Preostalom organskom tvari u otpadnoj vodi hrane se aerobne bakterije u prozračivanim biospremnicima. Tako se organska tvar biološki razgrađuje te ugrađuje u bakterijsku biomasu uz oslobađanje ugljikovog dioksida (European Commission, 2001). Ovim sekundarnim pročišćavanjem otpadnih voda ukloni se do 85% ukupnih čestica suspendiranih u njima (The World Bank, 25.08.2013.). Bakterije se množe i talože. Njihov suvišak izdvaja se kao sekundarni aktivni mulj i pridodaje primarnom.

Tercijarno pročišćavanje otpadnih voda u UPOV-ima koji su sudjelovali u ovom projektu odnosi se na uklanjanje fosfora iz njih (European Commission, 2001). Fosfor je važno ukloniti kako bi se spriječila eventualna eutrofikacija u prirodnom vodotoku u koji se ispušta voda iz UPOV-a. Dodavanjem Fe^{3+} ili Al^{3+} iona fosfor se taloži u obliku željeznog ili aluminijevog fosfata (Korving, 2005). Alternativni način jest poboljšano

biološko uklanjanje fosfora uz pomoć fosfat-akumulirajućih bakterija (PAB od engl. *phosphate-accumulating bacteria*). Radi se o fiziološkoj skupini bakterija koje uzimaju topljive fosfate iz otpadnih voda i nakupljaju ih unutar stanice u obliku zrnaca polifosfata netopljivih u vodi. Poboljšano biološko uklanjanje fosfora iz otpadnih voda učinkovito je ako se PAB naizmjenično izlažu anaerobnim i aerobnim uvjetima s tim da je otpadna voda u anaerobnom stupnju bogata hlapivim masnim kiselinama, a u aerobnom stupnju obiluje topivim fosfatom i ne sadrži izvor ugljika (Hrenović, 2009). Fosfatni talog i/ili višak PAB čini terciarni aktivni mulj koji se pridodaje prethodno izdvojenim i obrađuje (European Commission, 2001).

2.2.2. Osnovna obrada aktivnog mulja

Sirovi aktivni mulj podliježe osnovnoj obradi kojom se smanjuje količina vode u aktivnom mulju, njegov obujam, broj živućih patogena te sklonost fermentaciji. Također se neutralizira njegov neugodan miris (European Commission, 2001).

Osnovna obrada aktivnog mulja korištenog u projektu SUSAN obuhvaća njegovo zgušnjavanje, anaerobnu digestiju i mehaničko odvodnjavanje centrifugiranjem (Rechberger i Klonk, 2007). Zgušnjavanje se dešava pri taloženju ukupnog aktivnog mulja u bazenima u kojima se pobire voda s površine. Također se provodi bacanjem aktivnog mulja na sito kroz koje prolazi voda. Aktivni mulj se tlači pod svojom vlastitom težinom i tako dodatno istiskuje vodu iz sebe samog. Često mu se prije bacanja na sito dodaju polielektroliti koji potiču koagulaciju čestica. Postotak suhe tvari u aktivnom mulju nakon zgušnjavanja poveća se s 4% (Zagrebačke otpadne vode, 25.08.2013.) na 5% (European Commission, 2001) do 6.5% (Zagrebačke otpadne vode, 25.08.2013.).

Slijedi stabilizacija aktivnog mulja putem mezofilne anaerobne digestije kojom se još više reducira obujam aktivnog mulja, smanji njegova fermentabilnost, neutralizira neugodan miris i djelomično uklone patogeni. Aktivni mulj se ostavlja u digestoru dulje od 20 dana na temperaturi od otprilike 35°C. Pritom dolazi do hidrolize makromolekula i nastanka organskih kiselina te bioplina. Bioplin je smjesa uglavnom metana (65%) i ugljikovog dioksida (35%) koja se danas smatra važnim izvorom

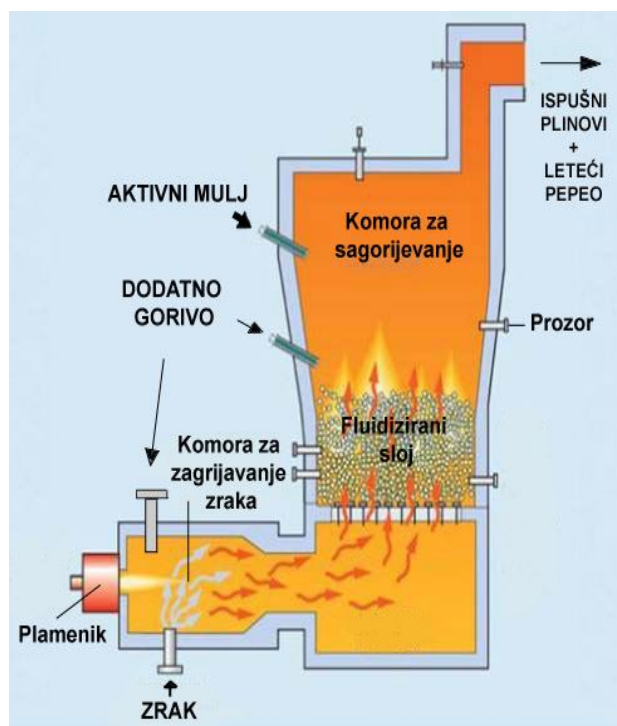
energije. Sagorijevanje bioplina može se iskoristiti za grijanje digestora ili pak za proizvodnju električne energije koju koristi UPOV. Rezultat mezofilne anaerobne digestije je takozvani stabiliziran aktivni mulj.

Stabiliziran aktivni mulj dodatno se odvodnjava centrifugiranjem. Rezultat je aktivni mulj u kojem suha tvar zauzima do 30% mase. Takav stabiliziran aktivni mulj spreman je za daljnju upotrebu. Može se direktno nanositi na poljoprivrednu površinu kao gnojivo bogato hranivima, ali i patogenima, organskim otrovima te teškim metalima, a može se i spaliti (European Commission, 2001).

2.2.3. Spaljivanje aktivnog mulja

Aktivni mulj se može spaljivati kao dodatno gorivo u termoelektranama, jedna od sirovina u cementarama i ciglanama ili zajedno s komunalnim otpadom u procesu zvanom suspaljivanje. Ako se spaljuje samo i isključivo aktivni mulj, govori se o monospaljivanju. Uobičajeno je da se u jednoj spalionici aktivnog mulja spaljuje mulj iz više različitih UPOV-a (European Commission, 2001).

U ovom radu proučavalo se monospaljivanje aktivnog mulja u reaktoru s fluidiziranim slojem (Slika 11). To je često korišten tip reaktora kojeg posjeduje i partner projekta SNB.



Slika 11: Reaktor s fluidiziranim slojem za monospaljivanje aktivnog mulja (European Commission, 2001; Eisenmann, 27.08.2013.).

Fluidiziran sloj je pijesak u koji se upuhuje vruć zrak (Rechberger i Klonk, 2007). Zrak pokreće čestice pijeska koje se pritom dinamično gibaju unutar određenog volumena nalik molekulama neke tekućine. Međusobno su vrlo dobro izmiješane pa

u fluidiziranom sloju vladaju gotovo izotermni uvjeti. Zbog velike specifične površine čestica pijeska, tu se ostvaruje intenzivna izmjena topline (Mudrinić, 2009). Stoga organska tvar u aktivnom mulju potpuno sagorijeva u doticaju s vrućim pijeskom pri relativno niskoj temperaturi od 900°C.



Slika 12: Postrojenje za monospaljivanje aktivnog mulja SNB (SNB, 24.07.2013.).

Proces monospaljivanja aktivnog mulja proučavao se na primjeru SNB-a (Slika 12). Stabilizirani aktivni mulj koji će se spaljivati dovozi se u odlagališta aktivnog mulja spalionice. Tamo se miješa, homogenizira te odvodi u sušionik. Toplina koja se oslobađa spaljivanjem aktivnog mulja koristi se posredstvom vodene pare za njegovo isušivanje do vrijednosti od 40% suhe tvari. Takav mulj bolje sagorijeva. Još suši aktivni mulj otežano bi se prenosio unutar postrojenja, a moglo bi doći i do požara ili eksplozije prašine. Vodena para iz aktivnog mulja se kondenzira i ulazi u sustav za pročišćavanje otpadnih voda postrojenja.

Osušen aktivni mulj ubacuje se u reaktor gdje se nakon isparavanja spaljuje na temperaturi između 850 i 950°C. Pritom sagori sva organska tvar koja čini 62% suhe tvari aktivnog mulja. To je ujedno i osnovno gorivo za sam proces. Ostatak aktivnog mulja se pretvara u pepeo. Većina pepela jest leteći pepeo koji izlazi iz reaktora zajedno s ispušnim plinovima. U reaktor se ubacuje i živo vapno odnosno kalcijev oksid koji reagira sa sumporovim dioksidom tvoreći kalcijev sulfat. Tako se uklanja 70% sumporovog dioksida iz ispušnih plinova. Amonijak ekstrahiran iz aktivnog mulja tijekom njegovog sušenja se baca u reaktor kako bi putem reakcije $\text{NO}_x + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ smanjio količinu dušikovih oksida u ispušnim plinovima.

Ispušni plinovi zajedno s letećim pepelom odlaze u parne kotlove gdje predaju svoju toplinu tehnološkoj vodi. Para koja pritom nastaje koristi se za isušivanje svježeg pristiglog aktivnog mulja i za proizvodnju električne energije koja zadovoljava 10% potreba samog postrojenja.

Od ukupnog letećeg pepela 30% zaostaje u parnim kotlovima iz kojih se transportira u spremišta pepela. Ostatak zatim odlazi u elektrostatske filtere u kojima se čestice pepela bombardiraju elektronima. Nakon što se elektroni vežu za njih, čestice postanu negativno nabijene i talože se na pozitivno nabijene ploče. Sloj pepela koji nastaje u elektrostatskom filteru također se transportira u spremišta pepela. Kroz ova dva koraka uklonjeno je 99,3% letećeg pepela iz ispušnih plinova.

Slijedi pročišćavanje ispušnih plinova u doticaju s vodom. Ona ih ohladi na 75°C i apsorbira kisele plinove poput fluorovodika, klorovodika i preostalog sumporovog dioksida te teške metale, posebice živu. Otpadna voda iz pročištača podliježe isparavanju i centrifugiranju. Talog centrifugiranja bogat solima i živom odvozi se na odlagališta opasnog otpada.

Ostatku ispušnih plinova se potom dodaje adsorbens na koji se veže preostala živa i dioksini koji su se potencijalno stvorili prilikom navedenog procesa pročišćavanja ispušnih plinova. Adsorbens ostaje zarobljen na tekstilnom filteru s kojeg se kupi i baca u reaktor. Konačni ispušni plin postrojenja sadrži minimalne, gotovo nemjerljive količine dioksina i dušikovih oksida. SNB dio svojih ohlađenih ispušnih plinova šalje cjevovodom obližnjem proizvođaču proizvoda s kalcijem koji iskorištava ugljikov

dioksid kao sirovinu. Na taj način SNB ispušta male količine čak i ugljikovog dioksida u atmosferu (SNB, 24.07.2013.).

SNB godišnje proizvede 1700 tona pepela koji se taloži na dnu reaktora i 36,000 tona letećeg pepela koji izlazi iz reaktora zajedno s ispušnim plinovima. Drugim riječima, od ukupno proizvedenog pepela nastalog spaljivanjem aktivnog mulja 4.5% jest taložni pepeo, a 95.5% leteći. Taložni pepeo se najčešće pročišćava od metala i potom koristi kao građevinski materijal. Leteći pepeo mogao bi se koristiti kao gnojivo (Rechberger i Klonk, 2007).

2.2.4. SUSAN-tehnologija

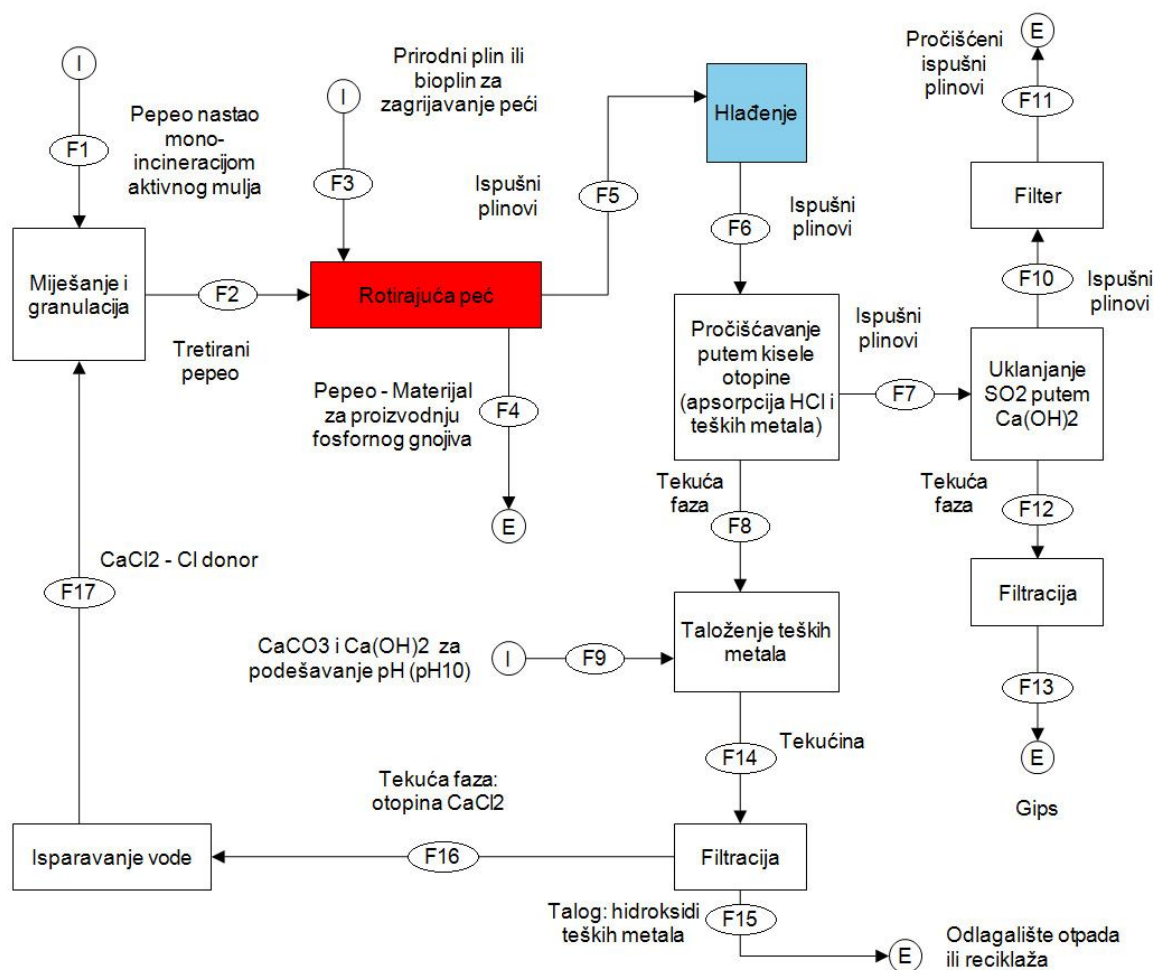
SUSAN-tehnologija bazira se na termokemijskom procesu kojem je cilj dvojak: izdvojiti teške metale iz pepela nastalog monospaljivanjem aktivnog mulja i transformirati fosfor u biljci dostupnije oblike (Kley, 2006).

Leteći pepeo iz spremišta pepela postrojenja za monospaljivanje aktivnog mulja se miješa s magnezijevim kloridom otopljenim u vodi, homogenizira, granulira i suši. Granule se potom ubacuju u rotirajuću peć (Rechberger i Klonk, 2007) i zadržavaju na temperaturi između 890°C i 930°C (Korving, 2008) barem 20 minuta. Pritom većina teških metala reagira s klorom tvoreći hlapljive kloride. Fosfor ostaje dio pepela tvoreći magnezijev fosfat, kalcij-magnezijev fosfat i klorapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) u sklopu kojih je raspoloživ biljkama (Adam, 2009).

Teški metali i fosfor se SUSAN-tehnologijom razdvajaju zapravo na temelju razlike u agregatnom stanju. Talog bogat fosforom i osiromašen teškim metalima se hladi, potencijalno melje s drugim hranivima, granulira i koristi u poljoprivredi kao SUSAN-gnojivo (Rechberger i Klonk, 2007).

Prema riječima Christiana Adama iz BAM-a, plinovita faza procesa se pročišćava u doticaju s kiselom otopinom koja apsorbira teške metale kao i fosfor koji nije postao dio pepela. Zatim se spomenuta otopina zalužuje kalcijevim hidroksidom ili kalcijevim karbonatom do pH 10. Tako se pospješuje taloženje teških metala (Aziz et al., 2008).

Dobiveni talog se odvozi na odlagalište otpada ili je izvor metala za reciklažu. U filtratu prevladavaju kalcij, kalij, natrij, sumpor, klor i molibden. Zagrijavanjem filtrata isparava voda, a zaostaje klor koji se može ponovno iskoristiti u termokemijskom procesu (Slika 13).



Slika 13: Shema elemenata SUSAN-tehnologije s naglaskom na pročišćavanje ispušnih plinova izrađena u STAN-sofveru na temelju skice g. Adama iz BAM-a.

3. REZULTATI

3.1. Fosfor u aktivnom mulju

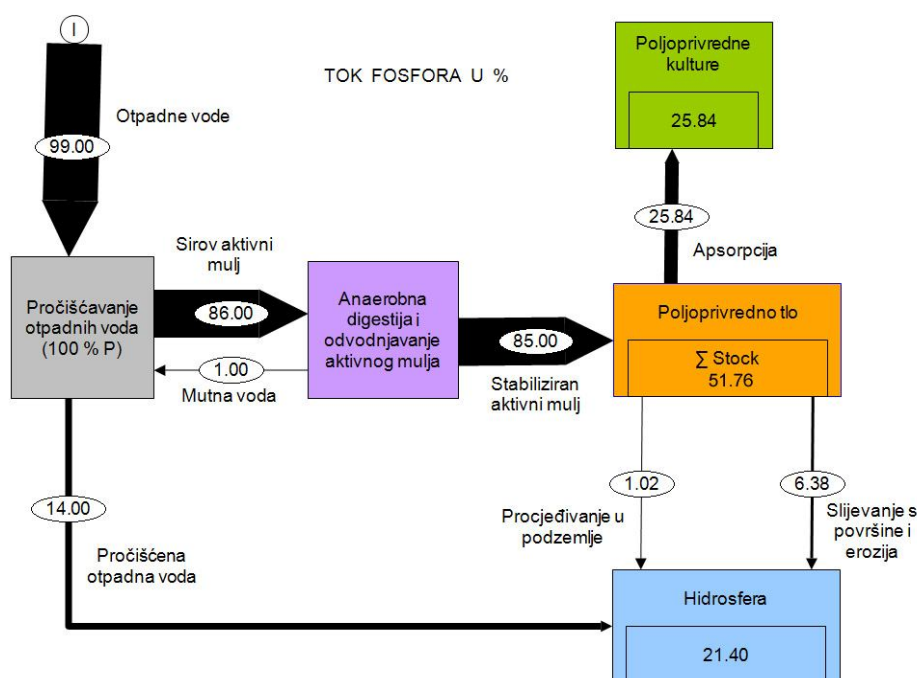
Izvor fosfora u komunalnim otpadnim vodama su najvećim dijelom ljudske izlučevine i deterdženti koji sadrže fosfate (Kroiss et al., 2011). Prilikom pročišćavanja otpadnih voda 14% (točnije 14.14%) ukupnog fosfora iz otpadnih voda završi u ispustu uređaja to jest u prirodnim vodotokovima, a 85% (točnije 84.85%) postaje dio stabiliziranog aktivnog mulja (Kroiss i Zessner, 25.08.2013.). Preostali fosfor kruži između procesa odvodnjavanja aktivnog mulja i pročišćavanja otpadnih voda. Udio fosfora u suhoj tvari aktivnog mulja iznosi $(3.3 \pm 1.3)\%$ (Korving, 2008).

3.2. Fosfor iz stabiliziranog aktivnog mulja u tlu

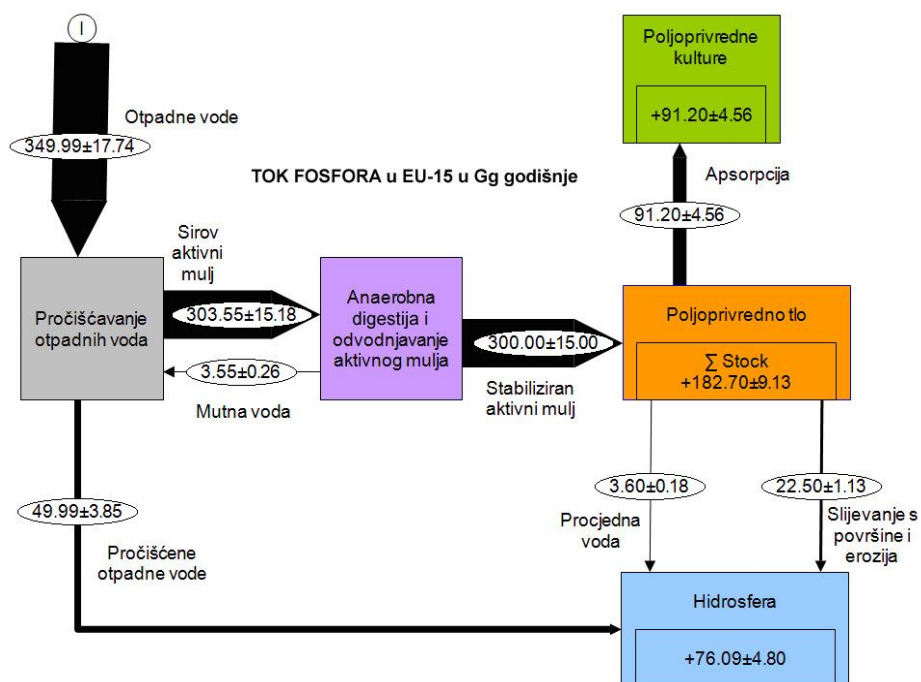
Stabiliziran aktivni mulj s 30% suhe tvari može se neposredno nanositi na poljoprivredno tlo kao gnojivo bogato hranivima. Jedno od njih je i fosfor. Kada se nađe u vodenoj fazi tla, dio fosfora iz aktivnog mulja apsorbira biljka, dio se veže za čestice tla, dio se procjeđuje u podzemlje, a ostatak odlazi s poljoprivredne površine površinskim slijevanjem ili erozijom (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Numeričke podatke o raspodjeli fosfora u tlu potrebne za ATT objavila je Opća uprava za okoliš Europske unije. Zabilježeno je da je 1994. na poljoprivredne površine u Švicarskoj naneseo 23 000 tona fosfora porijeklom iz mineralnih gnojiva, komposta, aktivnog mulja, stajskog gnoja i atmosfere. Od toga su biljke apsorbirale 7,000 tona fosfora odnosno 30.4%, 2 000 tona odnosno 8.7% je završilo u površinskim i podzemnim vodama, a 14 000 tona odnosno 60.9% se u svom inertnom obliku akumuliralo u tlu. Njemačka Federalna agencija za okoliš vjeruje da od ukupne količine fosfora iz gnojiva koja se našla u vodenim ekosustavima 62% završi u rijekama i jezerima putem erozije, 24% se slijeva s poljoprivredne površine, a 14% se procjeđuje u podzemne vode. Uvrštavanjem podataka njemačke Federalne agencije za okoliš u računicu za raspodjelu fosfora iz gnojiva u poljoprivrednom okolišu Švicarske dobiva se da 5.4% ukupnog nanesenog fosfora erodira s površine,

2.1% se slije u obližnje vodotokove, a 1.2% se procjeđuje u podzemlje. Dakle, 7.5% fosfora završi u površinskim vodama, a 1.2% u podzemnim (Slika 14 i 15) (EU Environment Directorate, 2002).



Slika 14: Analiza toka fosfora iz otpadnih voda kao dijela aktivnog mulja korištenog neposredno u poljoprivredi prikazana u postocima u STAN-sofveru.



Slika 15: Analiza toka fosfora iz otpadnih voda EU-15 kao dijela aktivnog mulja korištenog neposredno u poljoprivredi prikazana u Gg godišnje u STAN-sofveru.

Analiza toka fosfora pokazuje da otprilike 25.84% fosfora koji ulazi u UPOV završi u biljkama nakon što se stabilizirani aktivni mulj nanese na poljoprivredne površine. Drugim riječima, od 300,000 tona fosfora koliko se proizvede godišnje u UPOV-ima EU-15, 91,200 tona je raspoloživo biljkama.

3.3. Fosfor u procesu monospaljivanja aktivnog mulja

Aktivni mulj sadrži fosfor u organskom i anorganskom obliku. Anorganski fosfor čine većinom stabilni kalcijevi, aluminijski i željezni fosfati. Organski fosfor čine fosfoproteini, fosfolipidi, nukleinske kiseline, ATP i slični spojevi iz kojih se plinoviti spojevi s fosforom poput fosfatne kiseline i oksida fosfora oslobađaju tek pri temperaturi iznad 500°C (Beck et al., 2004). To znači da sušenjem aktivnog mulja posredstvom vodene pare čija je temperatura otprilike 180°C sav fosfor ostaje u osušenom aktivnom mulju koji se baca u reaktor (Outotec, 25.08.2013.).

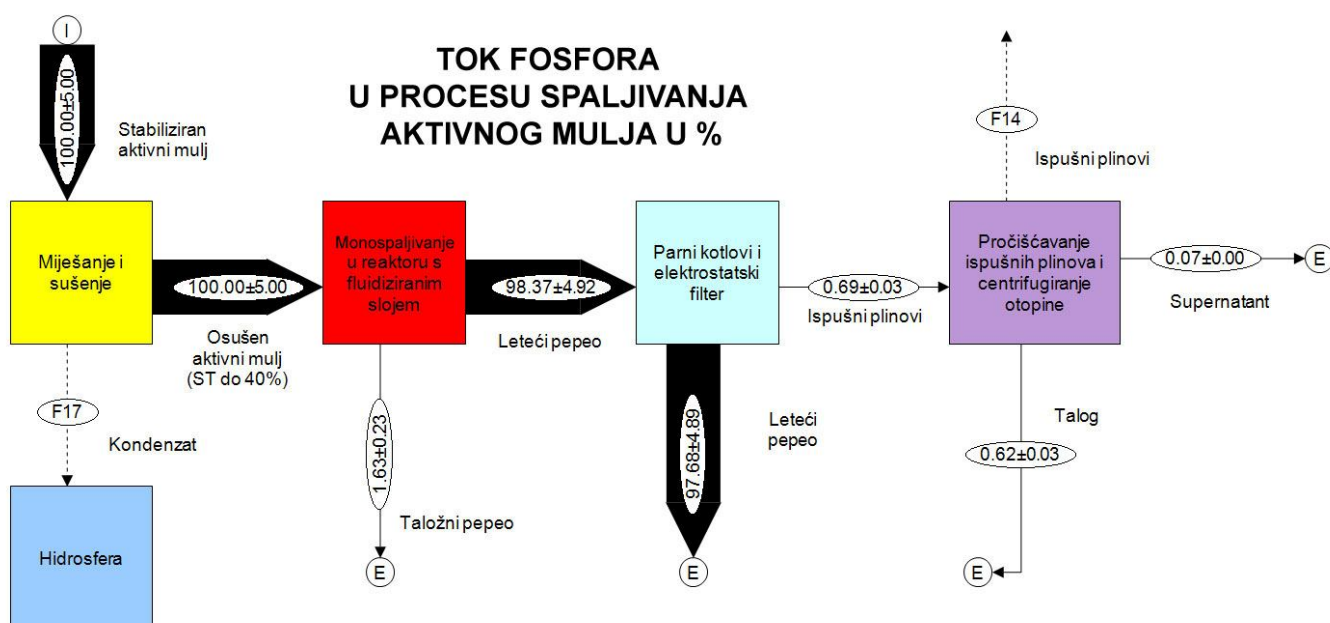
Udio fosfora u suhoj tvari aktivnog mulja iznosi $(3,3 \pm 1)\%$ (Korving, 2008). Ako SNB godišnje spaljuje 95,000 tona suhe tvari aktivnog mulja (Rechberger i Klonk, 2007) znači da prima $(3,135 \pm 950)$ tona fosfora godišnje.

Prema riječima Leona Korvinga iz SNB-a, rezultati analize produkata monospaljivanja pokazali su da koncentracija fosfora u taložnom pepelu iznosi 30 g kg⁻¹ pepela sa standardnom nesigurnosti od 4 g kg⁻¹. Ako se godišnje proizvede 1,700 tona taložnog pepela, u njemu se nađe (51 ± 6.8) tona fosfora. To jest, od ukupne količine fosfora u aktivnom mulju $(1.63 \pm 0.22)\%$ završi u taložnom pepelu.

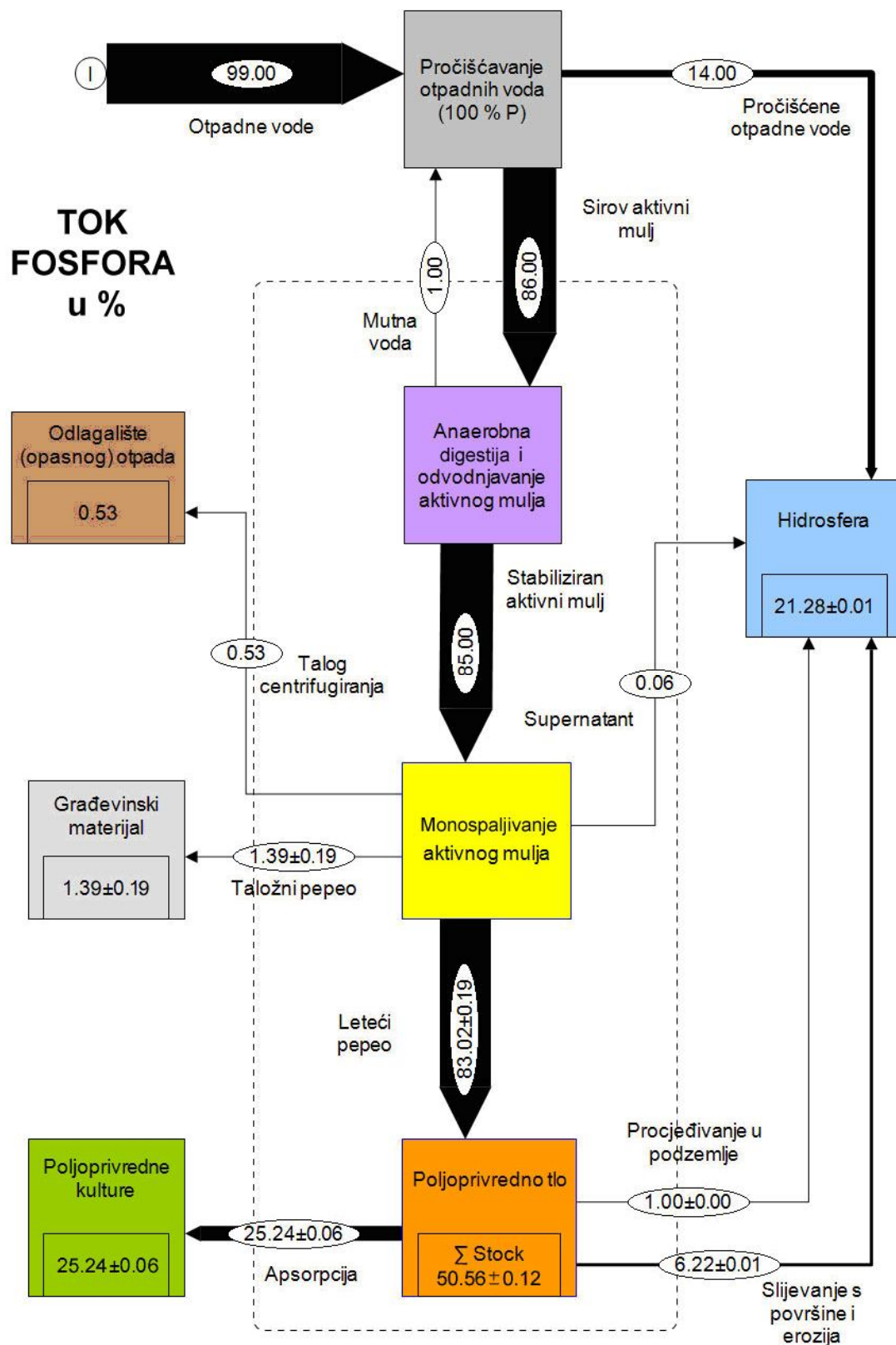
Analiza letećeg pepela iz SNB-a pokazala je da je udio fosfora u tom pepelu 8.4% (Korving, 2008). Ako se godišnje proizvede 36,000 tona letećeg pepela, od toga 3,024 tone čini fosfor. To je 96.46% ukupnog fosfora. Zbroj navedenih postotaka ukupnog fosfora u dva različita pepela ne iznosi 100% kao što bi trebao, već 98.31%. Vodeći se ranije spomenutim pravilom prioriteta manje zastupljenog produkta, smatra se da 98.37% ukupnog fosfora završi u letećem pepelu. Drugim riječima, u ovom radu smatra se da se godišnje u letećem pepelu nađe 3089.9 tona fosfora odnosno da je maseni udio fosfora u letećem pepelu 8.6%, a ne 8.4%.

Taložni pepeo se pročišćava od teških metala i potom reciklira kao građevinski materijal. Tijekom pročišćavanja dio fosfora iz taložnog pepela može završiti u otpadnoj vodi procesa i zatim u vodotokovima. Podaci analize pročišćenog taložnog pepela nisu poznati. Stoga se u ovom radu pretpostavlja da nakon pročišćavanja sav fosfor ostaje u pepelu ili se taložni pepeo ne podvrgava pročišćavanju.

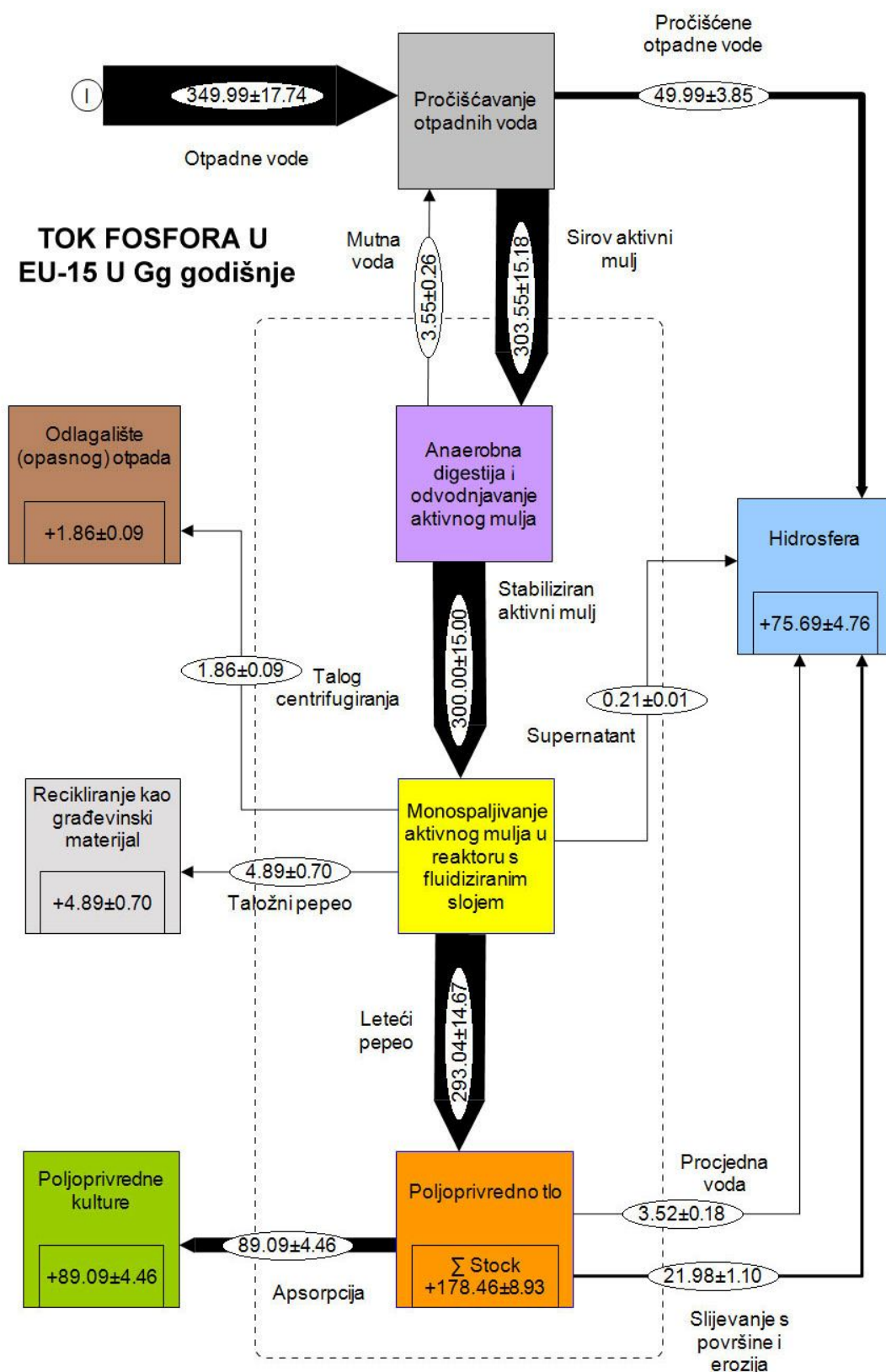
Leteći pepeo odlazi u parne kotlove, a zatim u elektrostatske filtere. Kroz ova dva koraka ukloni se 99.3% letećeg pepela iz ispušnih plinova. Preostalih 0.7% podliježe pročišćavanju u doticaju s vodom (SNB, 24.07.2013.). Nisu poznati podaci o toku fosfora prilikom pročišćavanja ispušnih plinova u SNB postrojenju. Čini se da je proces sličan pročišćavanju plinovite faze u postrojenjima koja prakticiraju SUSAN-tehnologiju. Stoga su se u analizi toka fosfora u sustavu za pročišćavanje ispušnih plinova SNB-a koristili podaci o toku tvari u procesu pročišćavanja plinovite faze SUSAN-procesa dobiveni od g. Adama iz BAM-a. Pretpostavlja se da 89.9% od onih 0.7% fosfora koji ulazi u sustav za pročišćavanje završava u talogu centrifugiranja i odlaže se na odlagalište opasnog otpada. Ostalih 10.1% ostaje u otpadnim vodama postrojenja i odlazi u vodotokove (Slika 16). Leteći pepeo mogao bi se koristiti kao gnojivo na poljoprivrednim površinama (Slike 17 i 18).



Slika 16: Analiza tok fosfora u procesu monospaljivanja aktivnog mulja izražena u postocima, izrađena u STAN-sofveru.



Slika 17: Analiza toka fosfora iz otpadnih voda kao dijela aktivnog mulja korištenog nakon monospaljivanja u poljoprivredi prikazana u postocima u STAN-sofveru.



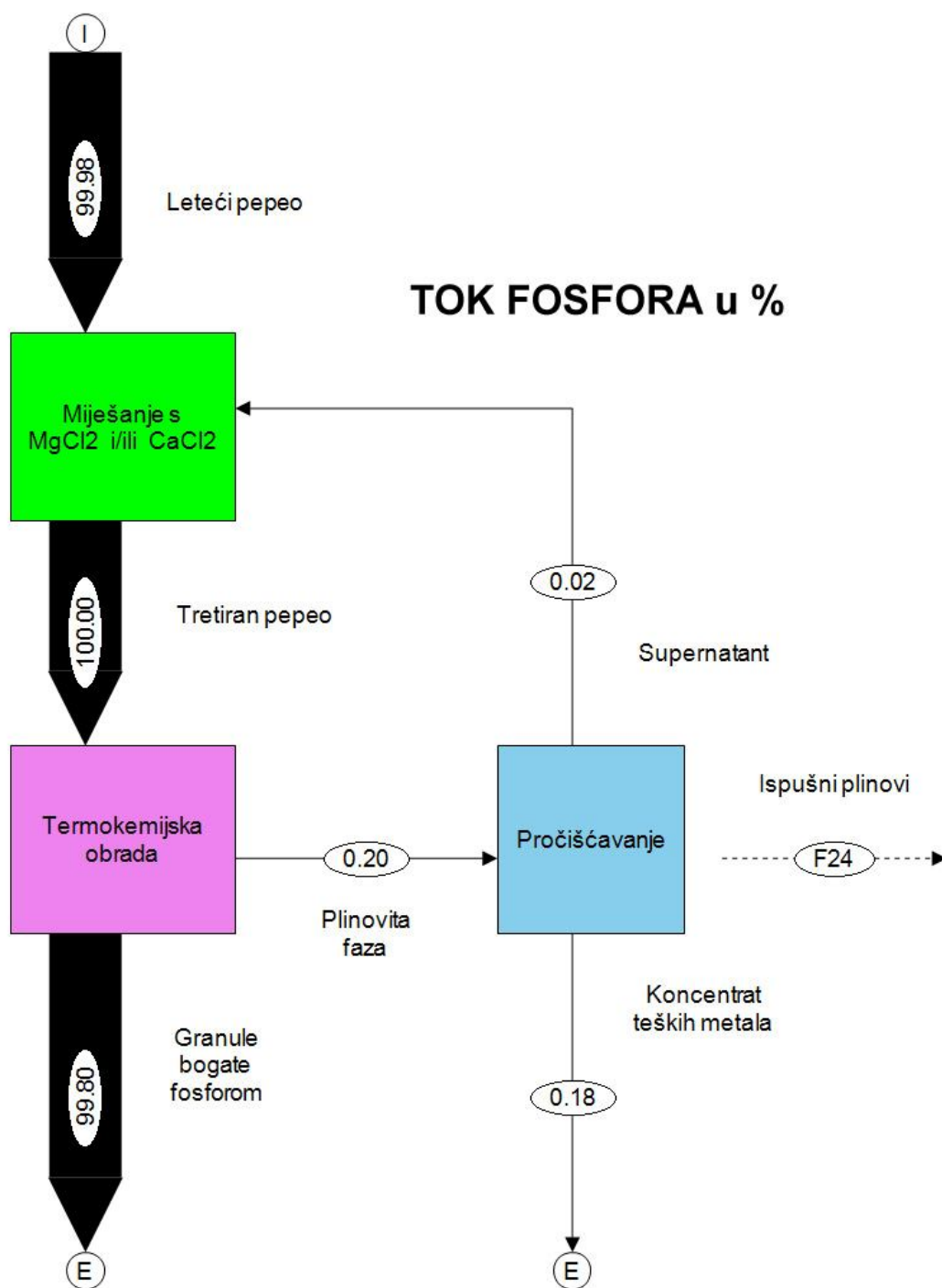
Slika 18: Analiza toka fosfora iz otpadnih voda EU-15 kao dijela aktivnog mulja korištenog nakon monospaljivanja u poljoprivredi prikazana u Gg godišnje u STAN-sofveru.

Analiza toka fosfora pokazuje da otprilike $(25.24 \pm 0.06)\%$ fosfora koji ulazi u UPOV završi u biljkama nakon što se aktivni mulj spali, a pepeo nanese na poljoprivredne površine. Drugim riječima, od 300,000 tona fosfora koliko se proizvede godišnje u EU-15 i spali, $(89,090 \pm 4,460)$ tona raspoloživo je biljkama.

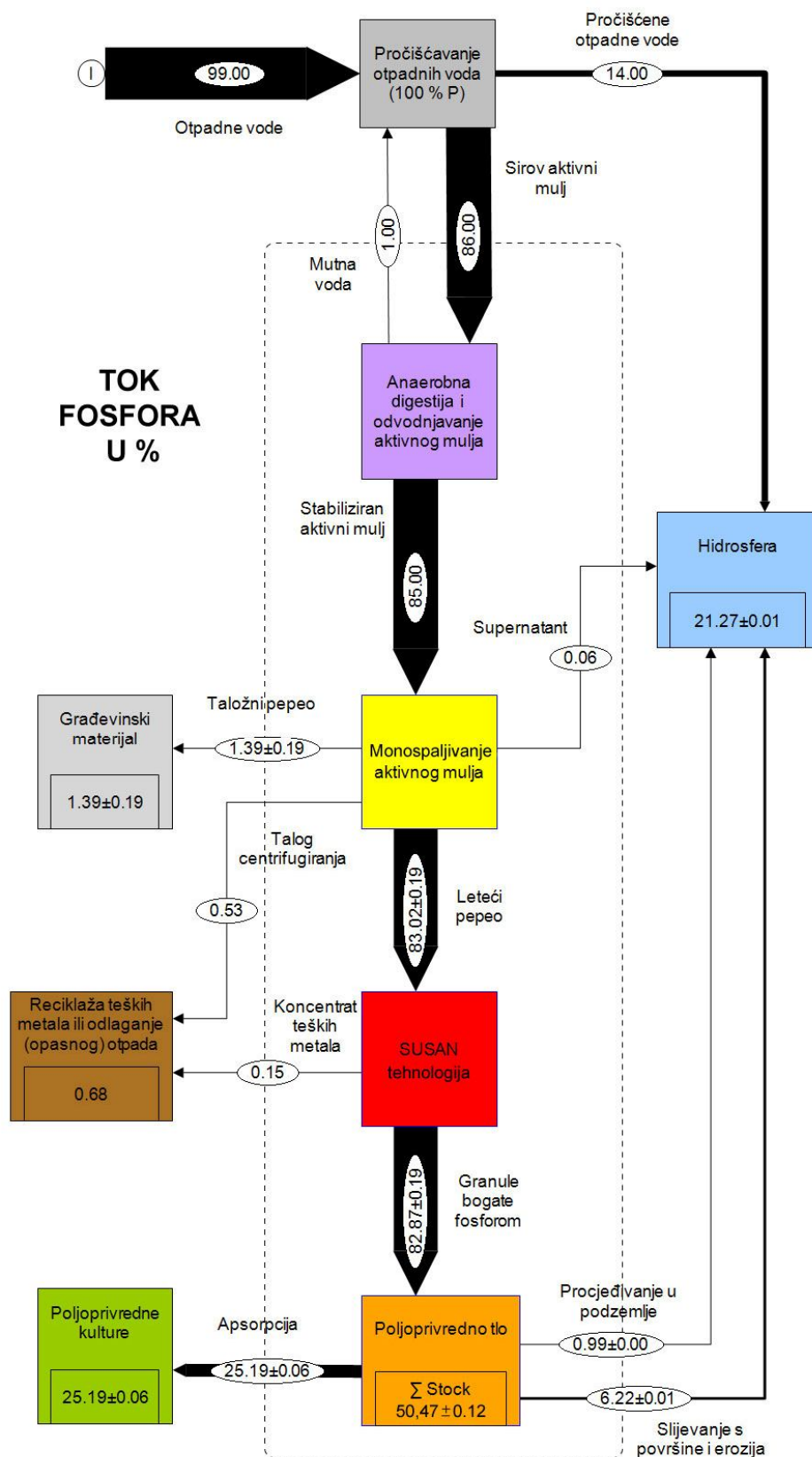
Analizom kemijskog sastava letećeg pepela nađen je fosfor u obliku kalcijevog i aluminijevog fosfata koji su vrlo slabo topljivi u vodi i slabim kiselinama. Drugim riječima, fosfor iz letećeg pepela je biljkama teško dostupan (Adam, 2008). Stoga se u ovom radu kao vrijednost raspoloživog fosfora iz letećeg pepela uzimala u obzir ona računski najniža: $25.24 - 0.06 = 25.18\%$ odnosno $89.09 - 4.46 = 84.63$ Gg godišnje.

3.4. Fosfor u procesima SUSAN-tehnologije

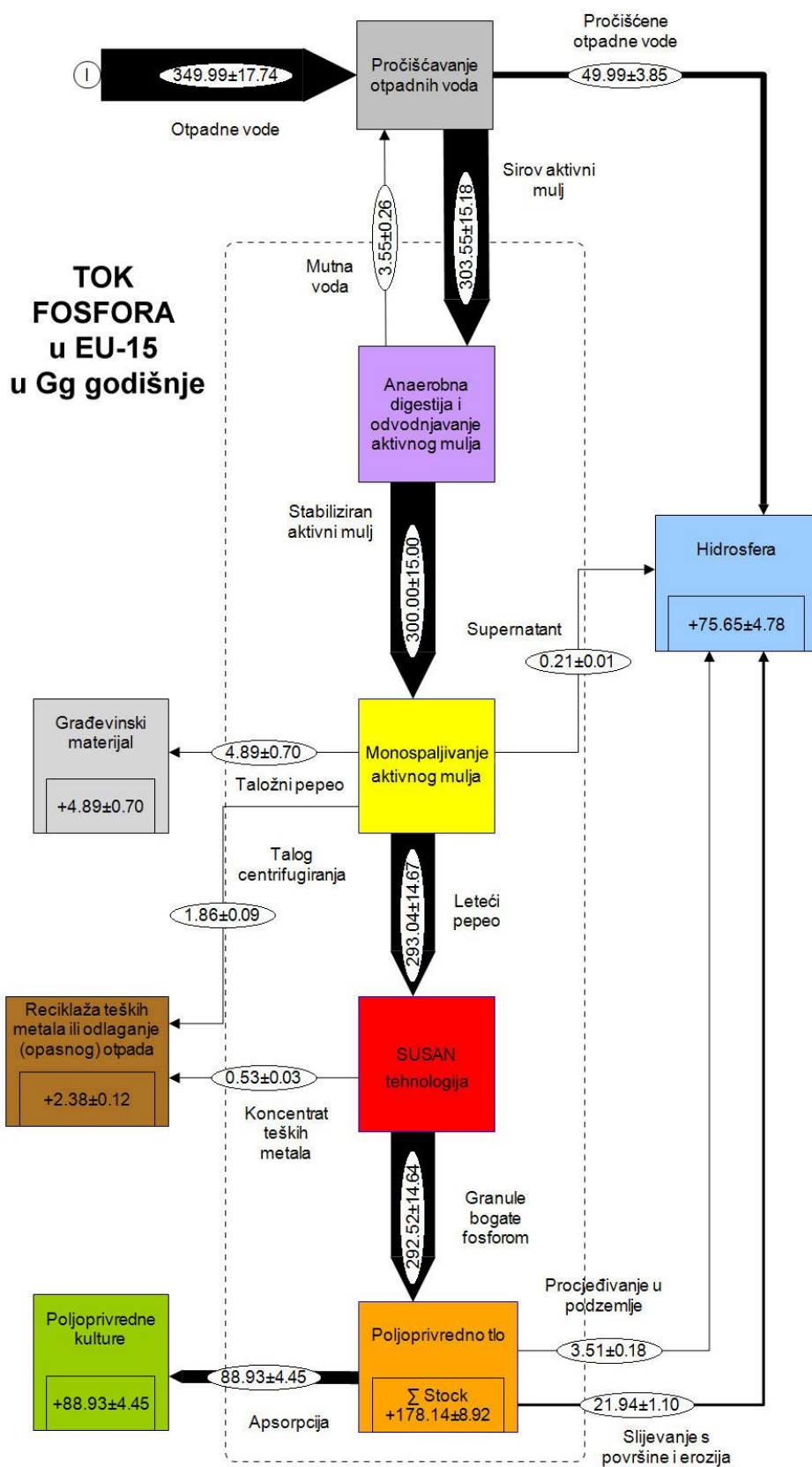
Rezultati masene analize reaktanata i produkata procesa SUSAN-tehnologije, zaprimljeni od Christiana Adama iz BAM-a, pokazuju da se nakon termokemijske obrade sirovog pepela 0.2% fosfora našlo u plinovitoj fazi, a 102.8% u krutoj. Zbroj ovih dviju vrijednosti premašuje 100%. Pretpostavlja se da višak fosfora potječe od recikliranog fosfora ili je došlo do grešaka u mjerenju. Kako bi ATT bila valjana, a fosfor jest nađen u plinovitoj fazi, izmjerena vrijednost fosfora u krutoj fazi se umanjuje. Smatra se da 99.8% fosfora iz pepela dobivenog monospaljivanjem aktivnog mulja nakon termokemijske obrade pepela ostaje u krutoj fazi odnosno dio je SUSAN-pepela. Tijekom pročišćavanja ispušnih plinova procesa kisela otopina apsorbira sav fosfor iz plinovite faze. Od toga se 89.9% otopljenog fosfora istaloži, a 10.1% ostaje u otopini (Slika 19).



Slika 19: Analiza toka fosfora kroz korake SUSAN-tehnologije
izražena u postocima, izrađena u STAN-sofveru.



Slika 20: Analiza toka fosfora iz otpadnih voda kao SUSAN-gnojiva korištenog u poljoprivredi prikazana u postocima u STAN-sofveru.



Slika 21: Analiza toka fosfora iz otpadnih voda EU-15 kao SUSAN-gnojiva korištenog u poljoprivredi prikazana u Gg godišnje u STAN-sofveru.

Analiza toka fosfora pokazuje da otprilike $(25.19 \pm 0.06)\%$ fosfora koji ulazi u UPOV završi u biljkama nakon podvrgavanja monospaljivanju i termokemijskoj obradi. Drugim riječima, od 300,000 tona fosfora koliko se proizvede godišnje u EU-15, $(88,930 \pm 4,450)$ tona bilo bi dostupno biljkama nakon obrade aktivnog mulja putem SUSAN-tehnologije (Slike 20 i 21).

3.5. Usporedba raspoloživosti fosfora u gnojivima nastalim različitim načinima obrade aktivnog mulja

Rezultati analize toka fosfora (Tablica 1) ukazuju na to da biljke apsorbiraju 25.84% fosfora pristiglog u UPOV ako se stabilizirani aktivni mulj nanosi direktno na poljoprivrednu površinu, 25.18% ako se kao gnojivo upotrebljava pepeo nastao monospaljivanjem aktivnog mulja, te $(25.19 \pm 0.06)\%$ ako se u poljoprivredi koristi SUSAN-pepeo. Raspoloživost fosfora iz SUSAN-gnojiva je za $(0.65 \pm 0.06)\%$ manja od najveće vrijednosti raspoloživosti fosfora iz proučavanih gnojiva. Drugim riječima, raspoloživost fosfora iz SUSAN-gnojiva manja je od raspoloživosti fosfora iz stabiliziranog aktivnog mulja za 2.5% vrijednosti raspoloživosti fosfora iz stabiliziranog aktivnog mulja.

Tablica 1: Raspoloživost fosfora u gnojivima nastalim različitim načinima obrade aktivnog mulja.

Tip gnojiva	% raspoloživog P	Raspoloživ P iz otpadnih voda EU-15 u Gg / god
Stabiliziran aktivni mulj	25.84	91.20 ± 4.56
Pepeo nastao monospaljivanjem aktivnog mulja	25.18	84.63
SUSAN-pepeo	25.19 ± 0.06	88.93 ± 4.45

Količina fosfora iz aktivnog mulja kojeg EU-15 godišnje može iskoristiti za rast poljoprivrednih kultura iznosi (91.2 ± 4.56) Gg godišnje za fosfor iz stabiliziranog aktivnog mulja, 84.63 Gg za fosfor iz pepela nastalog monospaljivanjem te $(88.93 \pm$

4.45) Gg za fosfor iz SUSAN-pepela. Razlika između prosječnih vrijednosti raspoloživog fosfora iz stabiliziranog mulja i SUSAN-pepela iznosi (2.27 ± 4.45) Gg što je dakako također 2.5% vrijednosti raspoloživosti fosfora iz stabiliziranog aktivnog mulja. Raspoloživost fosfora iz pepela nastalog monospaljivanjem aktivnog mulja jest najmanja.

4. RASPRAVA

Prilikom izrade analize toka fosfora u ovom radu su u pojedinim slučajevima odabrane određene vrijednosti podataka iz šireg raspona vrijednosti u svrhu dobivanja upotrebljivih kvantitativnih rezultata. U ovom poglavlju objašnjen je kriterij njihovog izbora kao i potencijalna relativnost pojedinih vrijednosti. Također su komentirani proučavani načini obrade aktivnog mulja. Posebna cjelina posvećena je osvrtu na stanje s pročišćavanjem otpadnih voda i gospodarenje aktivnim muljem u Republici Hrvatskoj.

4.1. Fosfor u aktivnom mulju

U ovom radu proučavalo se pročišćavanje otpadnih voda u tri faze:

- mehaničko pročišćavanje
- biološko pročišćavanje
- taloženje fosfora putem aluminijskih ili željeznih soli i/ili mikroorganizama koji u sebi nakupljaju fosfor.

Takav sustav iz otpadnih voda uklanja 85.86% fosfora. Danas postoje suvremeniji sustavi pročišćavanja otpadnih voda koji iz njih mogu ukloniti do 99% fosfora putem dodatne filtracije (Nethling et al., 25.08.2013.). Vjerojatno je u tom slučaju udio fosfora u aktivnom mulju veći od $(3.3 \pm 1)\%$ suhe tvari. Iz literature je vidljivo da se vrijednost udjela fosfora u aktivnom mulju kreće između 1 i 5.5% suhe tvari (Tablica 2).

Pretpostavlja se da vrijednost udjela fosfora u aktivnom mulju ovisi o porijeklu otpadnih voda, načinu njihovog pročišćavanja i obrade sirovog aktivnog mulja. U kućanstvima nekih zemalja koriste se deterdženti s fosfatima, dok su druge zemlje ograničile njihovu upotrebu. Restrikcija se jasno odrazila na sastav otpadnih voda (EU Environment Directorate, 2002). Tercijarno pročišćavanje otpadnih voda uvelike povećava koncentraciju fosfora u aktivnom mulju. Ako se želi učinkovito upotrijebiti fosfor iz aktivnog mulja, prisutnost tercijarnog pročišćavanja je nužna. Na maseni

Tablica 2: Maseni udio ukupnog fosfora u suhoj tvari aktivnog mulja prema različitim literaturnim izvorima.

Literaturni izvor	Tip aktivnog mulja	Maseni udio ukupnog P u suhoj tvari aktivnog mulja u %
European Commission, 2001	primarni	2
	sekundarni	2
	miješani (primarni + sekundarni)	2
	anaerobno probavljen	2.1 - 3
	aerobno probavljen	1.1 – 5.5
Korving, 2008	miješani (primarni + sekundarni + tercijarni), anaerobno probavljen i centrifugiran	3.3 ± 1
Pritchard, 2005	anaerobno probavljen i odvođen aktivni mulj iz Perth a i okolice (1.9 milijuna stanovnika)	2.97
Marani et al., 2003	obrađeni aktivni mulj iz talijanskog grada Bari i njegove okolice (650,000 stanovnika)	1.4 – 1.6
Lundin et al., 2004	probavljen i odvođen miješani (primarni + sekundarni + tercijarni) aktivni mulj iz švedskog grada Göteborga (590,000 stanovnika)	1.8
Cucarella Cabanas, 2007	"..aktivni mulj uobičajeno sadrži..."	1 - 5

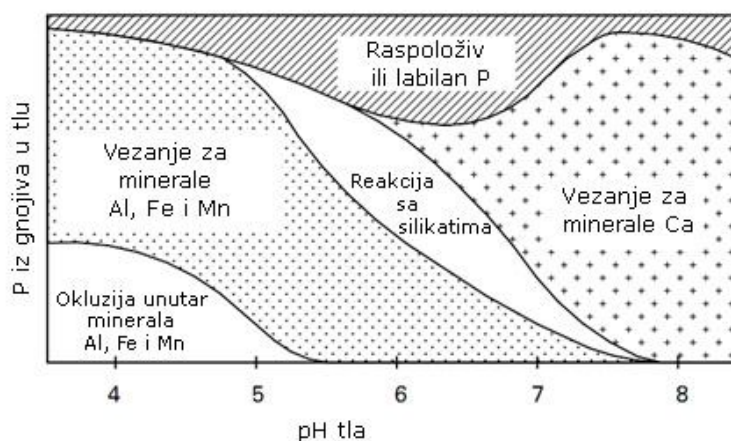
udio fosfora u aktivnom mulju utječe i način tercijarnog pročišćavanja. Čini se da je samostalno djelovanje aluminijevih soli na taloženje fosfora slabije od djelovanja željeza, iako u kombinaciji s naprednim biološkim taloženjem fosfora premašuje učinak samog željeza (Kley, 2006).

U ovom radu koristila se vrijednost masenog udjela fosfora u aktivnom mulju od $3.3 \pm 1\%$ suhe tvari jer je to podatak dobiven od partnera projekta, ali i vrijednost aritmetičke sredine ekstrema intervala.

4.2. Raspodjela fosfora u tlu

Na raspodjelu fosfora u sustavu tla utječu mnogi čimbenici. Biljni pokrov, nagib poljoprivredne površine, količina, intenzitet i trajanje padalina, jaki vjetrovi te navodnjavanje površine određuju količinu fosfora koji će se iz tla izgubiti erozijom i površinskim slijevanjem.

Količina, intenzitet i trajanje padalina, navodnjavanje površina, struktura i sastav tla utječu na procjeđivanje fosfora u podzemlje. Važno je da li je fosfor u aktivnom mulju u organskom obliku (glukoza-6-fosfat, kolin fosfat, ATP) ili anorganskom (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4). Naime, anorganski fosfor se čvršće veže za čestice tla od organskog i time manje procjeđuje (Toor et al., 2004). Na vezanje anorganskog fosfora za čestice tla utječe pH tla te koncentracija kalcija, aluminija i željeza u njemu (Slika 22). Količinu slobodnog organskog fosfora određuju biološki procesi u tlu (Sharpley, 2006).



Slika 22: Utjecaj pH tla na raspoloživost anorganskog fosfora (Sharpley, 2006).

Apsorpcija fosfora od strane biljaka varira ovisno o kemijskom spoju fosfora, karakteristikama i kemiji tla, ali i o vrsti biljke. Potrebe različitih vrsta biljaka za fosforom su različite. Osim toga, variraju s vremenom. Najveće su pri intenzivnom razvoju korijenovog sustava i prijelaza biljke iz vegetativne u reproduktivnu fazu života (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Na temelju tih podataka može se zaključiti da brzina i količina apsorpcije fosfora iz tla ovisi i o kulturi koja se uzgaja i o njenoj fazi života.

Utjecaj mnogih čimbenika otežava univerzalnu kvantifikaciju toka fosfora iz gnojiva na poljoprivrednoj površini. Drugim riječima, dok su vrijednosti dobivene analizom reaktanata i produkata tehnoloških procesa konkretne i dosljedne, vrijednosti koje se

tiču raspodjele fosfora u tlu variraju u širokom rasponu ovisno o raznim ekološkim čimbenicima (Tablica 3).

Tablica 3: Erozija, slijevanje s površine i procjeđivanje fosfora s poljoprivrednih površina u kg ha⁻¹ godišnje u različitim državama svijeta.

Literaturni izvor	Erozija i slijevanje fosfora / kg P ha ⁻¹ god ⁻¹	Procjeđivanje fosfora / kg P ha ⁻¹ god ⁻¹	Tip površine	Država
EU Environment Directorate, 2002	0.2 - 1.4		poljoprivredna površina	razne europske države
	2.79 (erozija) 1.09 (slijevanje)	0.62	poljoprivredna površina	Švicarska
Toor et al., 2004	2		travnate površine	Novi Zeland
Fortune et al., 2005	0.2 - 22, prosječno 14.6 (slijevanje)	0.3 - 5	obrađive površine	Engleska, Wales

Podaci iz različitih izvora i različitih država dokazuju raznolike mogućnosti raspodjele fosfora iz aktivnog mulja u agroekosustavu. S obzirom da je ovaj rad napravljen u sklopu europskog projekta SUSAN, koristili su se podaci Opće uprave za okoliš EU.

Najvažnija stavka analize toka fosfora bila je izračunati ukupnu količinu fosfora u određenom proučavanom tipu gnojiva kako bi se utvrdili tehnološki gubici pri obradi aktivnog mulja. S tog aspekta, relativnost raspodjele fosfora u tlu nije toliko bitna za ovaj rad.

4.3. Monospaljivanje i fosfor u letećem pepelu

Prilikom spaljivanja aktivnog mulja fosfor postaje dio pepela. Aktivni mulj je relativno bogat fosforom za razliku od komunalnog otpada. Stoga njihovim suspaljivanjem nastaje pepeo smanjene koncentracije fosfora u odnosu na pepeo dobiven monospaljivanjem aktivnog mulja. Budući da se u ovom radu pepeo proučava kao fosforno gnojivo, bitno je da je koncentracija fosfora u njemu visoka.

Upravo zbog toga je u središtu zanimanja ovog rada monospaljivanje, a ne suspaljivanje (Contract, 2004).

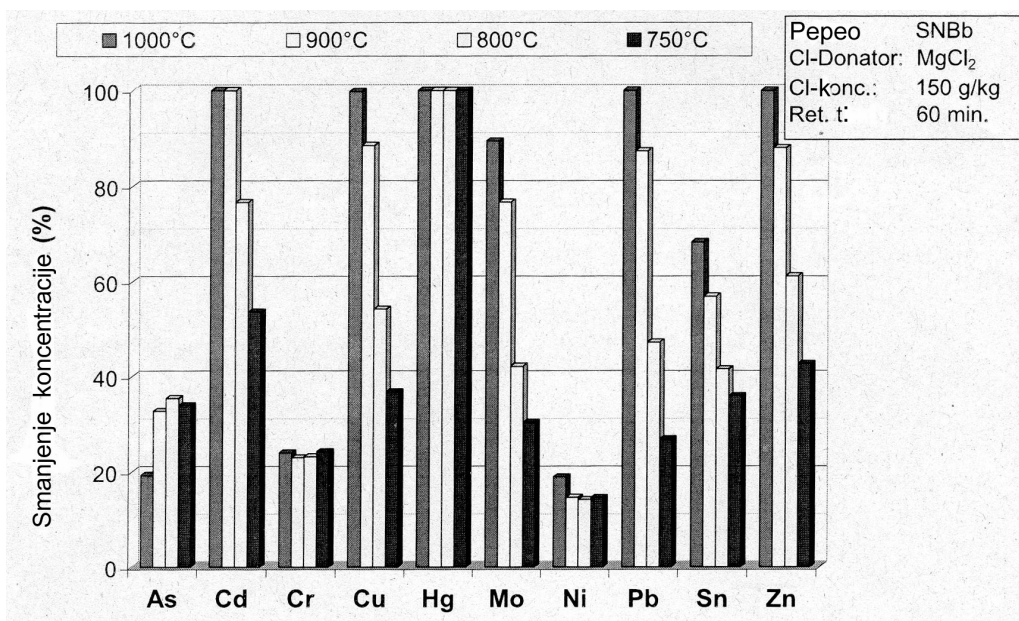
Podaci o raspodjeli fosfora iz aktivnog mulja tijekom monospaljivanja korišteni za analizu toka fosfora vrijede za sustav u kojem proizveden pepeo čini 39.7% mase primljenog aktivnog mulja, a omjer taložnog naspram letećeg pepela jest 4.5 : 9.5.

Masenom analizom letećeg pepela nastalog spaljivanjem aktivnog mulja u SNB-u utvrđen je udio fosfora od 8.4%. Računska vrijednost dobivena u ATT-u iznosi 8.6%. Smatra se da se izračunata vrijednost masenog udjela fosfora u letećem pepelu nalazi unutar uobičajenih realnih okvira. Naime, prikladno je spomenuti da maseni udio fosfora u letećem pepelu nastalom spaljivanjem aktivnog mulja iz UPOV-a koji ne koriste željezo za dodatno taloženje fosfora već aluminijske soli i PAB može iznositi 9.2%, pa čak 11.6% (Korving, 2008).

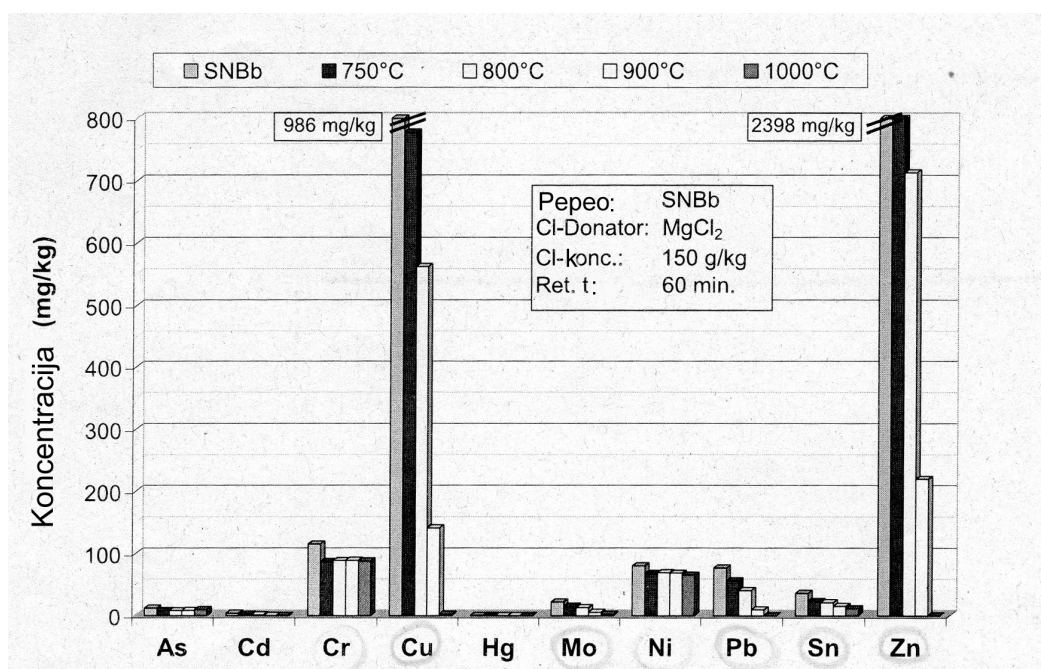
4.4. Usporedba letećeg i SUSAN-pepela

Spaljivanjem na temperaturi od otprilike 850°C uništava se sva organska tvar u aktivnom mulju, uključujući razne patogene i organske otrove. Stoga je leteći pepeo kao gnojivo manje škodljiv za zdravlje ljudi i životinja od stabiliziranog aktivnog mulja (Rechberger i Klonk, 2007). Ipak, sadrži brojne toksične teške metale (Adam, 2009) koji imaju tendenciju nakupljanja u određenim biljkama, a potom i u tijelima njihovih konzumenata gdje uzrokuju razne bolesti i poremećaje (Springer i Springer, 2008).

Tijekom termokemijske obrade letećeg pepela čak 90% bakra, cinka, žive, olova i kadmija te između 50 i 80% molibdena i kositra reagira s klorom tvoreći hlapljive kloride (Slika 23). Rezultat je pepeo značajno osiromašen teškim metalima (Slika 24). U SUSAN-pepelu samo koncentracije nikla i bakra neznatno premašuju minimalne dopuštene koncentracije po švicarskim odnosno njemačkim standardima za gnojiva (Kley, 2006).



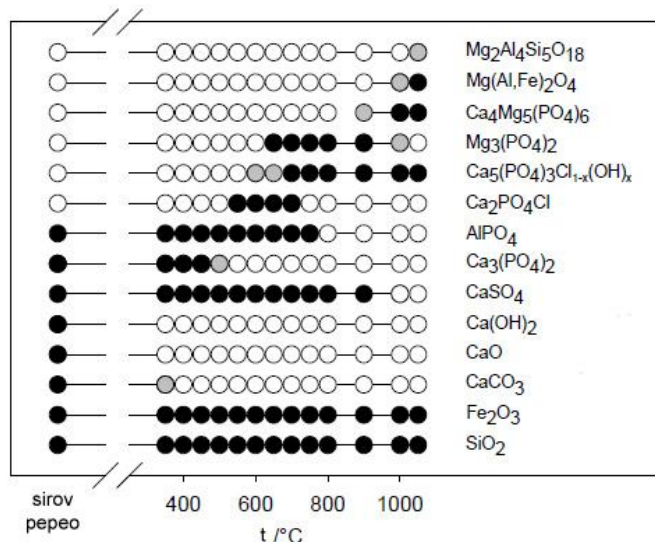
Slika 23: Smanjenje koncentracije teških metala u letećem pepelu nakon termokemijske obrade pri različitim temperaturama (Kley, 2006).



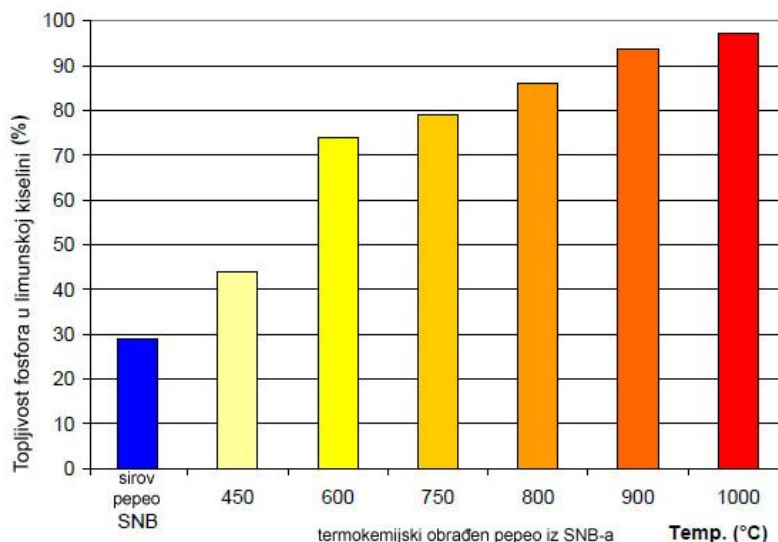
Slika 24: Koncentracija teških metala u sirovom letećem pepelu (SNBb) i SUSAN-pepelu nakon termokemijske obrade letećeg pepela pri različitim temperaturama (Kley, 2006).

Fosfor u letećem (sirovom) pepelu sastavni je dio kalcijevog i aluminijevog fosfata, dok u SUSAN-pepelu tvori magnezijev fosfat i klorapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) (Slika 25). Fosfati letećeg pepela slabo su topljivi u vodi i slabim kiselinama. Zbog toga je fosfor iz letećeg pepela teško raspoloživ biljkama. Spojevi s fosforom iz SUSAN-pepela, a

posebice magnezijev fosfat, dobro su topljivi u 2% otopini limunske kiseline (Rechberger i Klonk, 2007). To čini fosfor iz SUSAN-pepela bioraspoloživim. Na Slici 26 jasno je prikazana razlika u topljivosti fosfora iz letećeg (sirovog) pepela i SUSAN-pepela u 2% otopini limunske kiseline.



Slika 25: Kemijski sastav sirovog i termokemijski obrađenog pepela ovisno o temperaturi obrade. Određen kemijski spoj je ● prisutan, ○ odsutan ili ◐ u tragovima (Adam, 2008).



Slika 26: Topljivost fosfora iz sirovog (letećeg) i SUSAN-pepela u 2% otopini limunske kiseline (Adam, 2008).

Leteći pepeo sadrži veću količinu toksičnih teških metala koji nanese na poljoprivrednu površinu potencijalno ugrožavaju zdravlje biljaka, ljudi i životinja koje se njima hrane, agroekosustava i okolnih prirodnih ekosustava. Osim toga,

raspoloživost fosfora iz letećeg pepela je trostruko manja od raspoloživosti fosfora iz SUSAN-pepela. Na temelju spomenutog može se zaključiti da leteći pepeo nije kvalitetno niti ekološki prihvatljivo gnojivo. SUSAN-pepeo sadrži znatno manje toksičnih teških metala i zadovoljavajuću količinu raspoloživog fosfora. Kvalitetna je sirovina za gnojivo koje ne predstavlja opasnost za ljudsko zdravlje.

4.5. SUSAN danas

Trogodišnji projekt SUSAN uspješno je završen u listopadu 2008. godine. Pet godina kasnije postavlja se pitanje da li se danas u svijetu prakticira SUSAN-tehnologija? Je li se SUSAN-gnojivo našlo na tržištu svjetskih gnojiva?

Prema riječima Christiana Adama iz BAM-a finska kompanija *Outotec*, svjetski poznata po tehnologiji obrade metala i minerala, zainteresirana je sagraditi SUSAN-postrojenje. Danas vrlo varijabilne cijene fosfata na svjetskom tržištu čine izgradnju jednog takvog postrojenja trenutno ekonomski neisplativim. Budućnost će pokazati svoje.

4.6. *Proizvodnja i postupanje s aktivnim muljem u Hrvatskoj*

Prema riječima voditelja *Sektora zaštite voda Hrvatskih voda* g. Stjepana Kambara tijekom 2012. u Hrvatskoj je u funkciji bilo ukupno 117 uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda:

- 20 uređaja prvog stupnja pročišćavanja
- 51 uređaj drugog stupnja pročišćavanja
- 10 uređaja trećeg stupnja pročišćavanja
- 36 uređaja s nižom razinom obrade otpadnih voda od prvog stupnja pročišćavanja.

Razina obrade otpadnih voda manja od prvog stupnja pročišćavanja odnosi se na postupke uklanjanja krupnih raspršenih i plutajućih tvari uključujući ulja i masnoće i/ili način ispuštanja koji omogućava da prijemnik zadovoljava odgovarajuće ciljeve

kakvoće voda. Takvi uređaji se u pravilu nalaze na Jadranu i imaju podmorske ispuste. Split, Rijeka i Osijek gradovi su u kojima se komunalne otpadne vode obrađuju na nižoj razini od prvog stupnja pročišćavanja.

Pročišćavanjem komunalnih i industrijskih otpadnih voda u Hrvatskoj je 2011. godine prijavljeno 63,856 t proizvedenog aktivnog mulja. Čak 78% odnosilo se na UPOV Grada Zagreba. Doduše, samo 20 uređaja za pročišćavanje otpadnih komunalnih voda je prijavilo podatke o proizvedenom aktivnom mulju. Obrada i zbrinjavanje aktivnog mulja veliki je trošak za jedan UPOV.

Od ukupne količine aktivnog mulja proizvedenog 2011. u Hrvatskoj 79% se privremeno uskladištilo na mjestu nastanka, 10% se kompostiralo, 11% se odložio na odlagalištima otpada, a aktivan mulj klasificiran kao opasan otpad se izvezao u Austriju na spaljivanje. Gotovo sva privremeno uskladištena količina mulja odnosila se na UPOV Grada Zagreba. Taj aktivni mulj bi se u budućnosti prema prijedlogu Plana gospodarenja otpadom Grada Zagreba trebao spaljivati zajedno s komunalnim otpadom. Uređaj za pročišćavanje otpadnih komunalnih voda Međimurske županije jedini je od uređaja za pročišćavanje otpadnih komunalnih voda svoj aktivni mulj kompostirao. U Hrvatskoj postoji 7 kompostana koje aktivni mulj uglavnom primaju od industrija.

Aktivni mulj koji se u Hrvatskoj koristi u poljoprivredi potječe iz uređaja za pročišćavanje industrijskih otpadnih voda i iznosi 681.5 t suhe tvari godišnje. Većina se prethodno kompostira.

Trenutno su u izgradnji/rekonstrukciji 42 uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda: 5 uređaja prvog stupnja pročišćavanja, 19 uređaja drugog stupnja pročišćavanja, 11 uređaja trećeg stupnja pročišćavanja i 7 uređaja s nižom razinom obrade otpadnih voda od prvog stupnja pročišćavanja. Sukladno Planu provedbe vodno – komunalnih direktiva Vlade Republike Hrvatske do kraja 2023. godine potrebno je izgraditi još 225 novih uređaja te rekonstruirati 52 postojeća uređaja za naselja s više od 2000 stanovnika.

Prema podacima iz 2010. godine na sustav odvodnje izravno je priključeno 1,959,163 stanovnika Republike Hrvatske odnosno 44% prema popisu stanovništva iz 2001. godine. Planom provedbe vodno – komunalnih direktiva predviđeno je da će do 2023. godine na sustavu odvodnje biti priključeno 3,547,000 stanovnika to jest 83% stanovništva prema popisu iz 2011. godine. Ako se računa da svaki stanovnik godišnje proizvede 25 kg suhe tvari aktivnog mulja, a prosječni udio suhe tvari u mulju je 29%, u Hrvatskoj će se 2023. proizvesti 89,000 tona suhe tvari mulja odnosno 306,000 tona mulja (Požgaj, 2013). Od toga će 2,937 tona činiti fosfor koji se može upotrijebiti kao gnojivo u poljoprivredi. Potrebno je uspostaviti učinkovit i ekološki održiv sustav gospodarenja aktivnim muljem u Republici Hrvatskoj.

5. ZAKLJUČAK

Uspoređivanjem raspoloživosti fosfora iz stabiliziranog aktivnog mulja, pepela nastalog monospaljivanjem aktivnog mulja i SUSAN-pepela nanešenih na poljoprivredno tlo u funkciji gnojiva može se zaključiti da je najmanje fosfora raspoloživo kulturi gnojenoj pepelom nastalim monospaljivanjem aktivnog mulja, a najviše onoj gnojenoj stabiliziranim aktivnim muljem. Uzrok maloj raspoloživosti fosfora iz pepela nastalog monospaljivanjem aktivnog mulja jest njegova prisutnost u obliku kalcijevih i aluminijskih fosfata teško topljivih u vodi i slabim kiselinama. Raspoloživost fosfora iz SUSAN-pepela nije značajno manja od vrijednosti raspoloživosti fosfora iz stabiliziranog aktivnog mulja. To znači da je SUSAN-tehnologija dovoljno učinkovita da bi se provodila komercijalno u budućnosti. SUSAN-gnojivo ne sadrži organske otrove, sadrži vrlo malo teških metala i dovoljno biljkama raspoloživog fosfora. SUSAN-tehnologija iskorištava fosfor iz aktivnog mulja istovremeno pridonoseći rastu i razvoju poljoprivrednih biljaka na način neškodljiv za ljudsko zdravlje i okoliš.

6. LITERATURA

- Adam, C., 2008: *Status of the SUSAN-project*, Bundesanstalt für Materialforschung und – prüfung, Deutschland.
- Adam, C., 2009: *Final activity report*, Bundesanstalt für Materialforschung und – prüfung, Deutschland.
- Aziz, H.A., Adlan, M.N., Ariffin, K.S., 2008: *Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone*, Bioresource Technology **99**, 1578-1583.
- Beck, J., Brandenstein, J., Unterberger, S., Hein, K.R.G., 2004: *Effects of sewage sludge and meat and bone meal Co.combustion on SCR catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental **49**, 15-25.
- Berg, J.M., Tymoczko, J.L., Stryer, L., 2002: *Biochemistry*, W.H. Freeman, New York.
- Contract no. 016079 for specific targeted research or innovation project *Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery (SUSAN)* within the 6th framework programme of the European Union (sub-priority 1.1.6.3. *Global Change and Ecosystems*), 2004 : *Annex I - Description of Work*.
- Cucarella Cabanas, V., 2007: *Phosphorus recycling from wastewater to agriculture using reactive filter media*, licentiate thesis in Land and Water Resources Engineering, KTH (Royal Institute of Technology), Stockholm.
- Eisenmann: *Eisenmann Fluidized Bed Incineration*, <http://www.eisenmann.com/en/products-and-services/environmental-technology/waste-disposal/fluidized-bed-incineration.html> (27.08.2013.)
- EU Environment Directorate, 2002: *Discharges of Phosphorus to Surface Waters*.
- European Commission, 2001: *Disposal and Recycling Routes for Sewage Sludge – Scientific and technical sub-component report*, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Fortune, S., Lu, J., Addiscott, T., Brookes, P., 2005: *Assessment of phosphorus leaching losses from arable land*, Plant and Soil **269**, 99-108.
- Hrenović, J., 2009: *Interaction of Zeolites and Phosphate Accumulating Bacteria*, u: *Handbook of Zeolites: Structure, Properties and Applications* (ur. Wong, T. W.), Nova Science Publishers, Inc, Hauppauge NY, SAD, 439-467.
- Kley, G., 2006: *Deliverable DO2 – Report on results of lab-scale thermo-chemical trials*, Bundesanstalt für Materialforschung und – prüfung, Deutschland.

- Korving, L., 2008: *Deliverable DO6 – Report on results of large scale test runs (incineration facility)*, N.V. Slibverwerking Noord-Brabant.
- Kroiss, H., Rechberger, H., Egle, L., 2011: *Phosphorus in Water Quality and Waste Management*, u *Integrated Waste Management - Volume II* (ur. Kumar, S.), Intech, Poglavlje 11, <http://www.intechopen.com/books/integrated-waste-management-volume-ii/phosphorus-in-water-quality-and-waste-management> (25.08.2013.)
- Kroiss, H., Zessner, M.: *Wastewater Treatment and Sludge Disposal - What are the Challenges?*, <http://netedu.xauat.edu.cn/jpkc/netedu/jpkc2009/szylyybh/content/wlzy/7/6/3%20Kroiss.pdf>, (25.08.2013.)
- Lundin, M, Olofsson, M, Pettersson, G.J, Zetterlund, H., 2004: *Environmental and economic assessment of sewage sludge handling options*, Resource, Conservation and Recycling, **41**(4).
- Marani et al., 2003: *Behaviour of Cd, Cr, Mn, Ni, Pb and Zn in sewage sludge incineration by fluidised bed furnace*, Waste Management **23**, 117–124.
- Mudrinić, S., 2009: *Uvod u fluidizaciju*, sažetak predavanja održanog 18.12.2009. u 11 sati u vijećnici Strojarskog fakulteta na Trgu I.B. Mažuranić 2, <http://www.sfsb.unios.hr/news/60/136/Poziv-na-predavanje-u-Podruznici-Hrvatskog-drustva-za-mehaniku> (25.08.2013.)
- Neethling, JB, Lancaster, C., Moller, G., Pincince, A.B., Smith, S., Zahng, H., 2008: *Tertiary Phosphorus Removal*, <http://www.werf.org/i/a/ka/Nutrients.aspx> (25.08.2013.)
- Outotec: *Sludge incineration plant - SNB Brabant – Moerdijk, Netherlands*, <http://www.outotec.com/en/Search-material/Search-material-by-categories/?quicksearchquery=sludge> (25.08.2013.)
- Pevalek-Kozlina, B., 2003: *Fiziologija bilja*, Profil, Zagreb.
- Pritchard, D.L., 2005: *Phosphorus bioavailability from land-applied biosolids in south-western Australia*, PhD Tesis, Muresk Institute, Curtin University of Technology, Perth, Australia.
- PotashCorp Online Overview, 2011: *Nutrients: Phosphate: Rock Reserves Are Geographically Concentrated*, http://www.potashcorp.com/industry_overview/2011/nutrients/23/ (25.08.2013.)
- Požgaj, Đ., 2013: *Zbrinjavanje mulja iz uređaja za pročišćavanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda*, završni rad na Sveučilišnom interdisciplinarnom poslijediplomskom studiju ekoinženjerstva Centra za poslijediplomske studije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
- Rechberger, H., Klonk, J., 2007: *Deliverable DO3 – Report on methodological framework*, Institute for Water Quality, Resources and Waste Management (IWA), Vienna University of Technology.

- Scholz, R.W., Ulrich, A.E., Cors, R., 2010: *NSSI team proposes global collaboration to address concerns about phosphorus pollution and scarcity*, IED Newsletter 08, <http://www.ied.ethz.ch/newsletter/newsletter8/research/research/phosphor> (25.08.2013.)
- Sharpley, A., 2006: *Lesson 34: Agricultural Phosphorus Management: Protecting Production and Water Quality*, MidWest Plan Service, Iowa State University, Ames, Iowa, http://www.extension.org/sites/default/files/w/0/05/LES_34.pdf (27.8.2013.)
- SNB: *The sludge incineration process*, http://www.snb.nl/files/Publicaties/Brochures/SNB_cb_proces_ENG.pdf (24.07.2013.)
- Springer, O.P., Springer, D., 2008: *Otrovani modrozeleni planet*, Meridijani, Samobor.
- Stan2web, <http://www.stan2web.net/> (27.08.2013.)
- Stasta, P., Boran, J., Bebar, L., Stehlik, P., Oral, J., 2006: *Thermal processing of sewage sludge*, Applied Thermal Engineering **26**, 1420-1426.
- Stilinović, B., Hrenović, J., 2009: *Praktikum iz bakteriologije*, Kugler, Zagreb.
- Ševaljević, M., Jašin, D., 2011: *Biološki procesi prečišćavanja otpadnih voda*, http://www.vts-zr.edu.rs/legacy/index.php?option=com_content&view=article&id=66:ekologija-i-zastita-zivotne-sredine&catid=7:predmeti&Itemid=102 (11.09.2013.)
- The World Bank: *Introduction to Wastewater Treatment Processes*, <http://water.worldbank.org/shw-resource-guide/infrastructure/menu-technical-options/wastewater-treatment> (25.08.2013.)
- Toor, G.S., Condon, L.M., Di, H.J., Cameron, K.C., 2004: *Seasonal Fluctuations in Phosphorus Loss by Leaching from a Grassland Soil*, Soil Sci., Soc., Am. J. **68**, 1429-1436.
- Vukadinović, V., Vukadinović, V., 2011: *Ishrana bilja*, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
- Ylinen, P., 2007: *Deliverable DO4 – Analysis on the possibilities of the use of recycled phosphorus in the fertiliser industry*, KEMIRA Grow How Oyj, Espoo, Finland.
- Zagrebačke otpadne vode d.o.o.: *Projekt Centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba*, <http://www.zov-zagreb.hr/hrv/default.asp?clD=projekti&elD=index> (25.08.2013.)